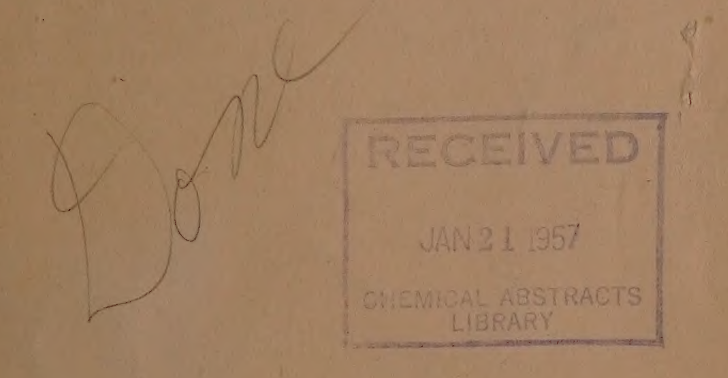
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 10

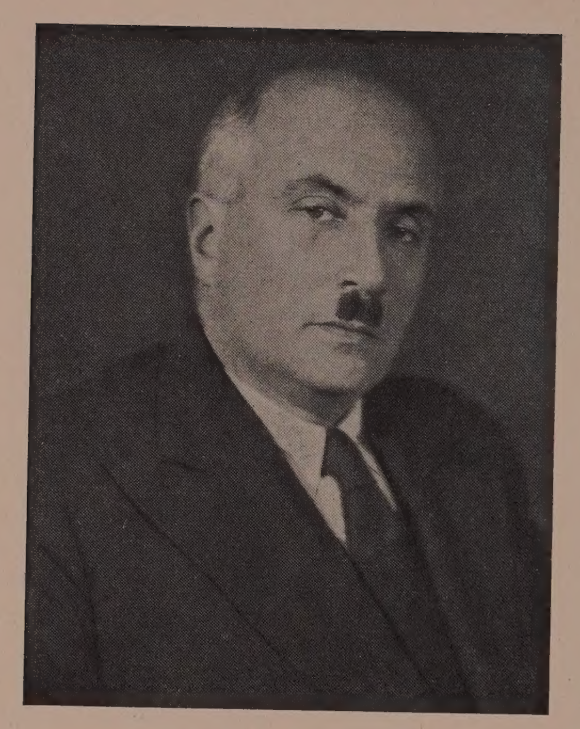
ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отдение химических наук

Подписано к печати 27/X 1956 г. Т-10811 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л 4
Печ. л. 12,33 Уч.-изд. л. 11,9 Тираж 3850 экз. Зак. 800

2-я типография Издательства Академии наук СССР
Москва, Шубинский пер., 10



СЕМЕН ИСААКОВИЧ
ВОЛЬФКОВИЧ

Дорогой и глубокоуважаемый Семен Исаакович!

Отделение химических наук АН СССР и редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения и тридцатипятилетием Вашей многосторонней научной, педагогической и научно-организационной деятельности.

Ваши исследования в области химии и технологии фосфора, фосфорной кислоты и ее солей, а также азотных, калийных и фтористых соединений хорошо известны широкому кругу химиков.

Желаем Вам, дорогой Семен Исаакович, здоровья, неиссякаемой творческой активности и дальнейших успехов во всех областях Вашей деятельности.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Г. Г. УРАЗОВ и Д. П. БОГАЦКИЙ

КОМПЛЕКСНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ РУД КАК ОСНОВА НОВЫХ МЕТОДОВ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

В свете директив XX съезда КПСС о расширении рудносырьевой базы промышленности и о повышении комплексности использования сырья советская химическая наука должна решить ряд важнейших проблем дальнейшего усиленного прогресса химической технологии, среди которых изучение новых источников сырья и разработка новых методов их комплексного использования имеют первостепенное значение. В соответствии с этим нами в течение ряда лет исследовалась проблема эффективного использования бедных комплексных полиметаллических железных и никелевых руд методами их химической переработки после комплексного прямого восстановления. В применении к комплексным железным рудам проблема их переработки новыми химическими методами на основе прямого восстановления должна решаться комплексно, т. е. наряду с железом из таких руд необходимо в виде готовой продукции извлекать и никель, и кобальт, и хром, и ванадий и др. Как доказано нами, такими комплексными методами являются гидрометаллургическая и хлорногазовая переработка восстановленных руд, обеспечивающие извлечение всех упомянутых металлов.

Процессы селективного восстановления железа из его окислов и руд достаточно детально исследованы. Значительно менее изучены процессы восстановления других металлов, подлежащих извлечению из комплексных железных руд. Нами детально изучено поведение никеля в процессах прямого восстановления бедных и отвальных комплексных железных и никелевых руд в различных условиях.

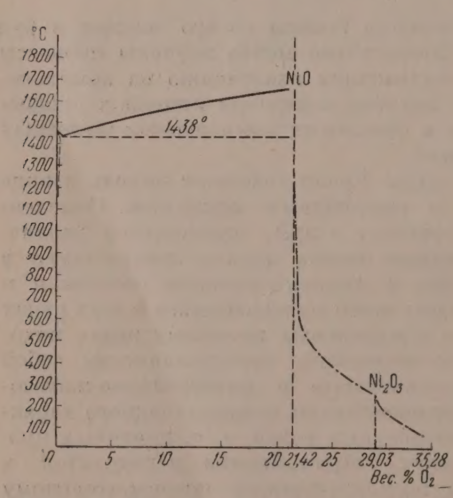
Комплексные железо-никелевые руды Урала содержат никель в виде окисленных, силикатноокисленных и сульфидных минералов. Окисленные минералы никеля (бунзенит, тексазит и др.), являющиеся различными несилицированными соединениями закиси никеля присутствуют в комплексных рудах преимущественно в импреньирующем состоянии и содержат относительно небольшую часть всего содержащегося в этих рудах никеля. Главная же масса никеля в комплексных железных рудах находится в виде силикатноокисленных минералов, представляющих собой переменного состава магнезиально-никелевые и магнезиально-железо-никелевые гидросиликаты и гидроалюмосиликаты метаколлоидного характера; они принадлежат к числу минеральных гелей, т. е. конечных продуктов всякого нормального процесса выветривания перидотитов и серпентинитов, не измененных или подвергнувшихся предварительному термальному воздействию. К ним относятся: гарниерит $(Ni, Mg)O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, содержащий до 45% закиси никеля: непуит-ревдинскит-3 $(Ni\ Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, содержащий примерно такое же количество закиси никеля; никелевый керолит $(Mg, Ni)O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, содержащий закиси никеля до 1%; никелевый девейлит-4 $(Mg, Ni)O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$, содержащий закиси никеля до 5%; никелевый алюмосиликат и айдырлит, не имеющие пока определенной химической формулы и содержащие

закиси никеля до 32%. Кроме этих силикатных минералов никель находится в комплексных железных рудах в импреньирующем состоянии и в нонтроните $0{,}5RO(Al.\ Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$, где $RO = MgO$, CaO и NiO, содержащем до 3—5% закиси никеля, а также в серпентине — $3MgO \times \times 2SiO \cdot 2H_2O$, содержащем до 1% абсорбированной закиси никеля. Присутствует часто никель и в асболане $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O + CoO + NiO$, содержащем до 10—12% закиси никеля в импреньированном состоянии.

Магнезиально-никелевые гидросиликаты и алюмосиликаты переменного состава, а также гидратированные закись никеля и другие несилицированные ее соединения далеко не всегда присутствуют в комплексных железных рудах в явно индивидуализированном состоянии; чаще всего они тонко диспергированы по всей массе этих руд и весьма часто импреньируют различные минеральные ингредиенты пустой породы этих руд и, в частности, кварц, халцедон, опал и другие минералогические разновидности кремнезема. В зависимости от формы содержания никеля (при содержании железа и кобальта преимущественно в окисленном состоянии во всех рудах) комплексные железо-никелевые руды Д. П. Богацким классифицируются на: 1) окисные, содержащие никель, главным образом в виде гидратированных закиси, сульфата и других преимущественно несилицированных окисленных минералов, а железо и кобальт — в виде окислов: 2) силикатноокисные, содержащие никель, главным образом в виде магнезиально никелевых гидросиликатов и гидроалюмосиликатов переменного состава и частично в виде несилицированных окисленных его минералов, а железо и кобальт преимущественно в виде окислов; 3) силикатно-сульфидноокисные, содержащие железо и никель как в виде его силикатных и окисных соединений, так и в сульфидной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

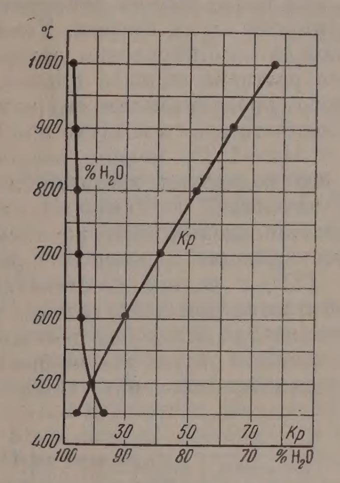
Проведенные физико-химические исследования 10 различных комплексных железных руд, установившие, что железо, никель и кобальт в них находятся в форме окислов и силикатов, обуславливают принципиальную возможность и целесообразность применения процесса комплексного прямого восстановления, как общей технологической основы извлечения из них всех металлов железной группы. Для выявления оптимальных условий практического осуществления этого процесса были экспериментально-теоретически изучены недостаточно исследованные и в большинстве совершенно неизученные процессы кальцинации и прямого восстановления окисленных и силикатных соединений и минералов никеля, а также железо-никелевых руд водородом, окисью углерода, смесью ее с угольным ангидридом и твердым углеродом.



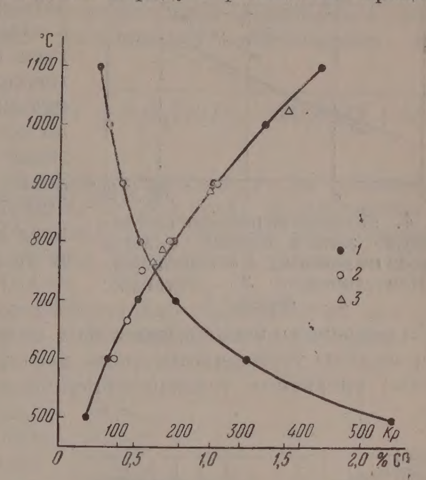
Фиг. 1. Диаграмма состояния системы никель — кислород (Богацкий)

Проведенное с целью идентификации формы содержания несилицированного никеля в комплексных железных рудах исследование диаграммы состояния системы никель-кислород (фиг. 1) показало наличие в ней закиси, окиси и двуокиси никеля, а также неограниченной серии твердых растворов между ними. Экспериментально-теоретическое изуче-

ние процессов диссоциации этих окислов и их твердых растворов в области высоких температур разъяснило результаты исследования рационального химико-минералогического состава несилицированных соединений никеля в комплексных железных рудах. Было установлено, что уже в самом начале процесса кальцинации руды при практическом осуществлении операции прямого восстановления наряду с развитием процессов



Фиг. 2. Зависимость равновесия реакции $NiO + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2O$ от температуры (Богацкий)



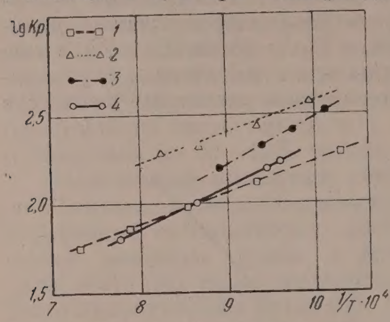
Фиг. 3. Зависимость равновесия реакции $NiO + CO \rightleftharpoons Ni + CO_2$ от температуры: 1—Богацкий, 1935 г. 2—Смирнов, 1941 г. 3—Фрике и Вейтбрехт, 1942 г.

удаления адсорбированной и кристаллизационной конституционной воды имеет место дегидратация несилицированных окисленных минералов никеля. Это в сочетании с неизбежными процессами диссоциации других, кроме закиси, окислов и несилицированных соединений никеля, если они присутствуют в руде, приводит в конечном счете к образованию только закиси никеля или твердых растворов ее с окисью. Таким образом, в область температур интенсивного протекания процесса прямого восстановления из различных минералов никеля в комплексных силикатно-окисных железных рудах поступают частично или полностью дегидратированные: закись никеля и ее твердые растворы с окисью, а также магнезиально-никелевые и магнезиально-железо-никелевые силикаты и алюмосиликаты, восстановление которых и подлежало изучению.

Принципиальные результаты проведенных экспериментально-теоретических исследований процессов прямого восстановления этих никельсодержащих ингредиентов кальцинированных комплексных железных руд ниже вкратце приводятся. Экспериментальное исследование равновесия реакции восстановления закиси никеля водородом показало, что константа равновесия этой реакции $K_p = P_{H_2O} : P_{H_2}$ изменяется от 15,2 при температуре 450° до 75,9 при 1000° соответственно уравнению: $\lg K_p = -\frac{1169}{T} + 2,803$ (фиг. 2). Экспериментальное исследование равновесия реакции восстановления закиси никеля окисью углерода показало, что константа равновесия этой реакции $K'_p = P_{CO_2} : P_{CO}$ изменяется от 554,6 при 500° до 57,2 при 1100° соответственно следующему уравнению: $\lg K'_p = \frac{1735,1}{T} + 0,49935$ (фиг. 3—4), что и подтверждено другими авторами.

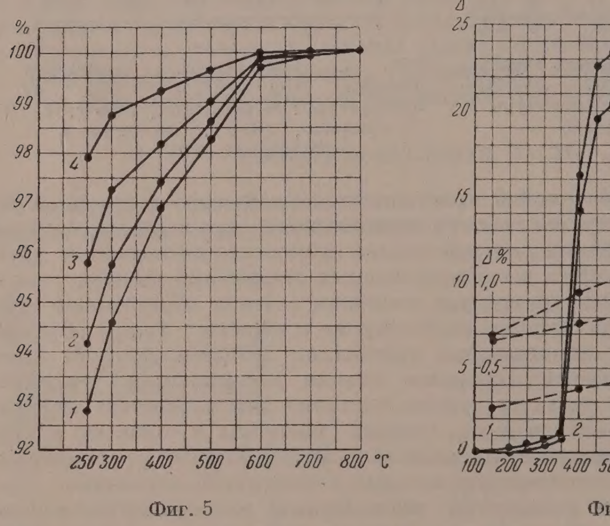
Температура начала заметного восстановления закиси никеля водородом лежит ~ 229—230°, окисью углерода — ~344—346°. Полное восста-

новление закиси никеля водородом достигается при температуре 700° в течение 3 *ч*, а при температуре 800° в течение часа (фиг. 5). Полное восстановление закиси никеля окисью углерода достигается при 900° в течение часа (фиг. 6). Твердые растворы окислов никеля начинают восстанавливаться при более низких температурах в зависимости от их состава. Температура начала восстановления водородом твердого раствора окислов никеля, полученного прокаливанием его нитрата до постоянного веса в воздухе при 600°, лежит ~ 111—112°; полное восстановление его водородом достигается при 700° в течение 2 *ч*. Температура начала восстановления этого же твердого раствора окисью углерода лежит ~ 120—122°, а полное восстановление его достигается при 900° в течение часа.

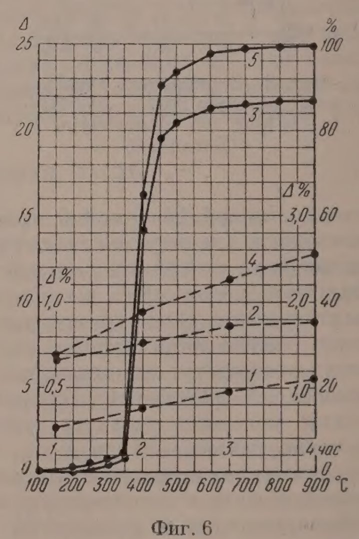


Фиг. 4. Равновесие реакции восстановления закиси никеля окисью углерода по данным; *1* —Богацкого; *2* — Капустинского; *3* — Ватанабе; *4* — Фрике

На основании экспериментально полученных равновесных данных были проведены термодинамические исследования, в результате которых получены: уравнения температурной зависимости изменения энтальпии



Фиг. 5



Фиг. 6

Фиг. 5. Восстановление закиси никеля водородом в зависимости от температуры и продолжительности процесса восстановления (1,2, 3 и 4 *ч*)

Фиг. 6. Восстановление окислов никеля окисью углерода в зависимости от температуры и продолжительности процесса восстановления:

1 — восстановление твердого раствора окислов никеля при 200° в течение 1, 2, 3 и 4 *ч*;
2 — восстановление твердого раствора окислов никеля при 300° в течение 1, 2, 3 и 4 *ч*;
3 — восстановление твердого раствора окислов никеля в зависимости от температуры в течение 1 *ч*;
4 — восстановление закиси никеля при температуре 300° в течение 1, 2, 3 и 4 *ч*;
5 — восстановление закиси никеля в зависимости от температуры в течение 1 *ч*;

и свободной энергии для обратимых: а) реакции восстановления закиси никеля окисью углерода

$$\Delta H = -46\,000T^{-1} - 9{,}21T + 0{,}0_2492T^2 - 0{,}0_662T^3 + 12\,293;$$
$$\Delta F = 12\,293 - 23\,000T^{-1} + 21{,}21T\lg T - 61{,}29T - 0{,}0_2492\,T^2 + 0{,}0_631T^3;$$

б) реакции восстановления закиси никеля водородом

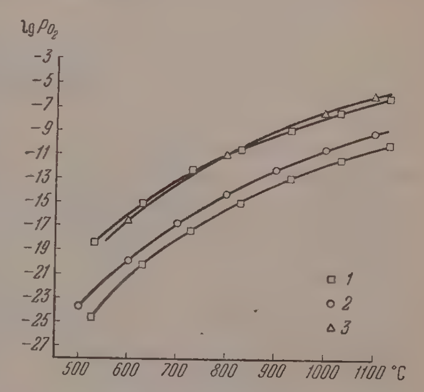
$$\Delta F = \frac{23\,000}{T} + 60{,}75T - 25{,}38T \lg T + 0{,}0_2937T^2 - 0{,}0_699T^3 - 2193;$$

тепловые эффекты и изменения свободной энергии для этих реакций при стандартных условиях; уравнение температурной зависимости изменения свободной энергии реакции диссоциации — образования закиси никеля

$$\Delta F = 23000T^{-1} - 27{,}54T \lg T + 56{,}83T + 0{,}0_2772T^2 - 0{,}0_662T^3 + 55217;$$

упругость диссоциации закиси никеля в зависимости от температуры (фиг. 7), тепловой эффект ($\Delta H^0_{298,1} = -58\,285$ *кал*) и изменение свободной энергии ($\Delta F^0_{298,1} = -52\,591$ *кал*) для реакции образования закиси никеля, а также энтропия ее при стандартных условиях ($S^0_{298,1} = 8{,}01$ *кал/град*).

В результате изложенных экспериментально-теоретических исследований установлено, что закись никеля и ее твердые растворы весьма легко восстанавливаются и, следовательно, предварительно дегидратированные и кальцинированные несилицированные окисленные минералы в комплексных железных рудах восстанавливаются значительно легче закиси и закись-окиси железа, но несколько труднее окиси железа. Тепловой эффект реакции восстановления закиси никеля водородом отрицателен, но имеет весьма незначительную величину. Тепловой эффект реакции восстановления закиси никеля окисью углерода имеет значительно большую и положительную величину, т. е. эта реакция экзотермична, как и реакции восстановления окиси железа водородом и окисью углерода при высоких температурах. Это имеет большое технологическое значение с точки зрения существенного упрощения практического осуществления процесса комплексного прямого восстановления железных руд.

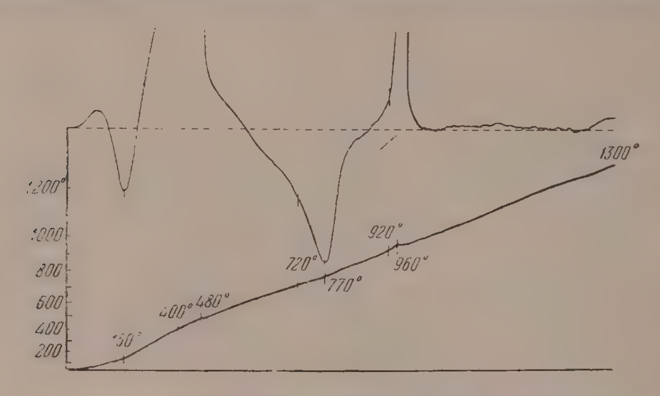


Фиг. 7. Равновесие реакции диссоциации — образования закиси никеля в зависимости от температуры по данным: *1* — Капустинского; *2* — Богацкого; *3* — Ватанабе

Исследование процесса восстановления закиси никеля твердым углеродом показало, что этот процесс сильно эндотермичен и термографически обнаруживается с температур порядка 585—600°. Практически полное восстановление закиси никеля твердым углеродом достигается при температурах порядка 950—1000°. Восстановление никеля из его закиси в комплексных железных рудах твердым углеродом значительно менее рационально с практической точки зрения, чем газовое восстановление, так как: 1) процесс заканчивается в области температур интенсивного науглероживания железа с образованием аустенита, что приводит к получению губки, сильно загрязненной углеродом, а также и другими нежелательными примесями; 2) процесс восстановления закиси никеля, как и окислов железа, в этих условиях сильно эндотермичен, что значительно усложняет его практическое осуществление; 3) восстановленный никель (а также и ферроникель) значительно менее химически активен, чем более тонко диспергированный пирофоричный и весьма химически актив-

ный никель (ферроникель), получающиеся без заметной цементации, при газовом восстановлении в области температур существования железа в виде α-модификации. Это было наглядно подтверждено и результатами исследования процессов восстановления силикатно-окисных минералов и комплексных железных руд.

Восстановление силикатноокисных минералов водородом и окисью углерода в прочих равных условиях протекает значительно медленнее закиси

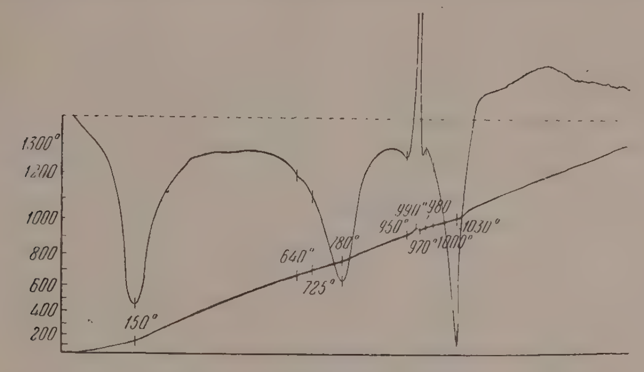


Фиг. 8. Термограмма никелевого керолита Аккермановского месторождения

никеля. Все исследованные силикатноокисные минералы восстанавливаются водородом и окисью углерода при температурах ниже температур начала их заметного спекания. Различные силикатные никелевые минералы восстанавливаются в прочих равных условиях в различной степени. При температуре 600° в течение 1 *ч* степень восстановления этих минералов водородом уже значительна и достигает для гарниерита 25—45%, для непуитогарниерита 61%, для никелевого керолита 32%, для никелевого девейлита 42%, для айдырлита 37%, для никелевого алюмосиликата 55%. С повышением температуры процесса восстановления от 600 до 800° и с увеличением продолжительности процесса до 4 *ч* степень восстановления всех указанных минералов значительно повышается. Поведение же исследованных минералов в процессах восстановления их при температуре 900° существенно различно в зависимости от физико-химической природы минерала. Степень же восстановления при 900° гарниерита, непуитогарниерита и айдырлита с увеличением продолжительности процесса восстановления повышается. Степень же восстановления при 900° никелевых девейлита и керолита заметно уменьшается с увеличением продолжительности процесса восстановления. Это объясняется влиянием термографически установленного процесса кристаллизации или рекалесценции, протекающего при нагревании этих и аналогичных им магнезиальных силикатов в области температур 800—900°. В области этих температур термограммы девейлита, керолита и других сопутствующих минералов этого класса обнаруживают большие экзотермические эффекты (фиг. 8 и 9), обусловленные по терморентгенографическим исследованиям кристаллизацией или рекалесценцией какого-то минералогического ингредиента типа оливина. Выделение тепла при этом происходит вследствие значительного роста зерен этого минерала, т. е. обуславливается переходом вещества из аморфного или мелко кристаллического состояния в более крупно кристаллическое, что связано с соответствующим уменьшением свободной энергии и увеличением энтропии системы.

Для устранения отрицательного влияния этого процесса на извлечение восстановленного металла необходимой и достаточной является предварительная кальцинация подлежащего измельчению и восстановлению

минерала в области температур выше термографически устанавливаемой температуры начала кристаллизационного экзотермического эффекта. Таким образом, термографическое дифференциальное исследование физико-химической природы силикатных минералов указывает практические пути повышения извлечения из них восстановленного металла. Практически полное извлечение никеля из силикатноокисных минералов, дифференциальное термографическое исследование которых



Фиг. 9. Термограмма никелевого девейлита Аккермановского месторождения

обнаруживает кристаллизационный эффект, должно достигаться: а) восстановлением этих минералов при температурах ниже температур кристаллизационного эффекта за счет максимального улучшения прочих условий процесса восстановления или б) восстановлением этих минералов после их предварительной кальцинации при температурах не ниже устанавливаемой термографически, характерной для данного минерала температуры начала его кристаллизационного эффекта. Полное восстановление силикатноокисных минералов достигается при следующих условиях:

	Водородом	Окисью углерода
а) Гарниерита	при 900° в течение 4 *ч*	
б) Непуито-гарниерита	при 800° в течение 3 *ч*	при 800° в течение 3 *ч*
в) Керолита (терм. обраб.)	при 900° в течение 1 *ч*	при 900° в течение 2 *ч*
г) Девейлита	» » 900° » 1/2 *ч*	» 900° » 1/2 *ч*
д) Айдырлита	» 900° » 0,5 *ч*	» 900° » 2 *ч*
е) Алюмосиликата	» 800° » 3 *ч*	» 900° » 1/2 *ч*

Все исследованные силикатноокисные минералы восстанавливаются водородом и окисью углерода практически полностью в области температур 800—900°. Следовательно, в процессе газового прямого восстановления комплексных железных руд никель из всех содержащих его окисных и силикатных минералов может быть практически полностью восстановлен при температурах около 900°, т. е. до начала спекания восстанавливаемых минералов.

Исследование процесса восстановления силикатных минералов никеля за счет твердого углерода показало, что в заметной степени этот процесс начинается только в области температур около 770—800°. Значительное развитие процесса восстановления твердым углеродом получается при температурах кристаллизационных эффектов этих минералов, что сильно затрудняет протекание этого процесса. Максимальная степень восстановления исследованных силикатноокисных минералов за счет твердого углерода в изученных условиях достигнута: а) для непуитогарниерита — 83% при 1000° в течение 3 *ч*; б) для никелевого девейлита — 69,0%

при 1000° в течение часа; в) для никелевого керолита — 47,8% при 1000° в течение часа; г) для никелевого алюмосиликата — 73,7% при 1000° в течение 2 *ч*. Полное восстановление силикатноокисных минералов твердым углеродом до температур их спекания не достигается, а поэтому процесс прямого восстановления твердым углеродом в смысле практичности и эффективности значительно уступает процессу газового восстановления.

Исследование процессов восстановления восьми различных бедных комплексных руд металлов железной группы важнейших промышленных месторождений СССР показало, что эти руды могут быть эффективно восстановлены газообразными восстановителями. В начале процесса прямого восстановления наряду с окисью железа восстанавливаются окисные несилицированные соединения никеля, присутствующие в различных количествах в этих рудах. Поэтому процесс восстановления никеля из комплексных железных руд водородом в заметной степени обнаруживается уже при температуре 300°. Полное же восстановление никеля из исследованных окисных руд водородом в зависимости от содержания в них никеля достигается при температурах от 400—500 до 800—900°, причем температура полного восстановления изменяется в некоторой обратной зависимости от содержания никеля в руде. Практически полное восстановление силикатноокисных руд водородом достигается в области температур от 900 до 1100°. Процесс восстановления никеля из окисных комплексных руд окисью углерода в заметной степени обнаруживается при температуре 400°. Практически полное восстановление никеля из этих руд окисью углерода достигается в области температур 600—700° в зависимости от химико-минералогического состава. Практически полное восстановление никеля из силикатноокисных руд окисью углерода достигается в области температур от 900 до 1000°.

Твердым углеродом восстановить никель из комплексных железных руд полностью до их спекания не удается. Поэтому процесс восстановления комплексных железных руд твердым углеродом перед их химико-металлургической переработкой не может быть рекомендован, так как этот процесс целесообразно осуществлять без спекания или расплавления восстанавливаемой руды. Ферроникель, восстановленный из комплексных железных руд водородом, обладает повышенной реакционной активностью в различных химико-металлургических процессах. Ферроникель, восстановленный из комплексных железных руд окисью углерода и за счет твердого углерода, обладает пониженной реакционной активностью в различных химико-металлургических процессах. Поэтому, если восстановленные руды предназначаются для последующей химико-металлургической переработки с целью отделения пустой породы, то восстанавливать их окисью углерода и твердым углеродом нецелесообразно. Прямое восстановление комплексных железных руд перед их химико-металлургической переработкой целесообразно поэтому производить водородом или максимально обогащенным им водяным газом, а также естественными и техническими метансодержащими газами после их высокотемпературной конверсии или крекирования.

Кроме предлагаемого способа получения технического водорода из водяного газа могут быть применены и следующие промышленные способы производства водорода: 1) конверсия, т. е. восстановление водяного пара метаном и другими углеводородами (или окисью углерода) при высоких температурах; 2) крекинг-процесс, т. е. термическая диссоциация метана при высоких температурах; 3) железо-паровой способ, т. е. термическое разложение водяного пара путем воздействия его на железо в области высоких температур; 4) метод глубокого охлаждения; 5) метод электролитического разложения воды. Методы конверсии и крекирования применяются для промышленных и естественных газов, богатых метаном и другими углеводородами, а также окисью углерода, и бедных азотом. Отделение получающегося при конверсии угольного ангидрида может быть произ-

ведено отмывкой его водой при высоких давлениях или путем химического поглощения его производными аммиака. Железо-паровой способ отличается необходимостью периодического восстановления железа и применимостью для газов, бедных метаном, окисью углерода и водородом. Метод глубокого охлаждения применим для газов, содержащих свыше 50% водорода (например коксовый). Метод электролиза воды может быть применен в районах дешевой электроэнергии.

Кроме процесса чисто газового восстановления может иметь практическое значение и комбинированный процесс. Так как по результатам проведенных исследований присутствие пара и угольного ангидрида в восстановительной газовой фазе заметно снижает интенсивность процесса восстановления, то введение некоторого количества твердого углерода (желательно торфяного кокса) в шихту процесса прямого восстановления может оказаться рациональным. Это уменьшит отрицательное влияние всегда присутствующих в сфере реакций угольного ангидрида и водяного пара, которые, взаимодействуя с твердым углеродом в области высоких температур, будут восстанавливаться до окиси углерода и водорода. Желательным это является и в отношении устранения вредного влияния всегда присутствующего в руде воздуха, а также и с точки зрения понижения возможной спекаемости руды в области температур окончания процесса восстановления трудно восстановимых руд. Отнюдь не столь вредными при этом становятся и возможные в практической работе засосы воздуха в сферу реакций восстановления. Введенный в восстанавливаемую руду измельченный торфяной кокс, а также и восстановленный ферроникель, в области соответствующих высоких температур, каталитически ускоряют процесс конверсии мало активных в обычных условиях метана и других углеводородов промышленных газов-восстановителей. Получающиеся при этом водород и окись углерода окажут интенсифицирующее действие на процессы восстановления.

В качестве рационального аппаратурного оформления промышленного процесса комплексного прямого восстановления малолегированных железных руд следует применить специально приспособленные многоподовую механическую печь или вращающуюся барабанную печь, обеспечивающие осуществление разработанных оптимальных условий проведения этого процесса в массовых масштабах. Многоподовая механическая печь, повидимому, имеет некоторые преимущества перед вращающейся барабанной печью, как по принципу ее действия, так и вследствие возможности более точного контроля ее работы, а, следовательно и безаварийной ее эксплуатации в производственных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Проведены экспериментально-теоретические исследования различных процессов комплексного прямого восстановления полиметаллических железных и никелевых руд как технологической основы их химической переработки предложенными методами.

2. Установлены теоретические и технологические основы процессов восстановления этих руд, обеспечивающие высокую реакционную активность извлекаемых металлов при последующей химической переработке восстановленных руд.

3. Разработаны оптимальные условия эффективного производственного осуществления исследованных процессов и предложено их рациональное аппаратурное оформление.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27. III. 1956

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Е. А. ЛЕОНТЬЕВ, В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ и З. Я. СОКАЛЬСКИЙ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЬСКИХ КРЕМНЕЗЕМОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САНДОМИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Обширная литература по проблемам носителей свидетельствует о большом значении этого вопроса для гетерогенного катализа. Специальное значение имеют носители для некоторых каталитических процессов, в частности для синтеза углеводородов по методу Фишера и Тропша. На тему приготовления носителей из кремнеземов существует обширная патентная литература [1]. Тайхнер [2] показал, что обработка кремнезема типа «Фильтр Цель» кислотой вызывает увеличение удельной поверхности на 50%.

Результаты исследований Тайхнера находят подтверждение в исследованиях «Института химического синтеза» в Освенциме. В работах Сокальского, Шоты [3] и других применялась кислотная обработка кремнеземов, причем было подтверждено влияние способа обработки на каталитические свойства катализатора.

Из исследований Тайхнера следует, что увеличение удельной поверхности происходит за счет образования малых количеств геля при действии кислоты на кремнезем. Подтверждение предположений Тайхнера можно найти в электронно-микроскопических работах Перруха [4]. Активность катализаторов приписывается также образованию малых количеств кобальто-гидроксильных соединений, а увеличение удельной поверхности — выделению в процессе восстановления катализатора химически связанной воды.

Кроме действия кислот на кремнезем также важной проблемой для процесса катализа является влияние щелочной обработки на носитель в процессе мокрого формирования катализатора. В литературе до настоящего времени не имеется соответствующих электронно-микроскопических исследований, которые могут дать сведения относительно характера изменений носителя, происходящих в щелочных средах. В связи с этим и возникла данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований был применен польский кремнезем следующего среднего состава:

SiO_2	90,10	вес. %
Al_2O_3	4,02	»
Fe_2O_3	2,31	»
CaO	0,94	»
MgO	0,24	»
Потери при прокаливании	2,07	»
	99,68	»

Более подробная характеристика кремнезема имеется в перечисленной литературе [5].

При изучении кремнезема в электронном микроскопе применялись два метода исследования: прямой метод — съемка на просвет и косвенный — метод реплик. Приготовление объектов в первом случае производилось следующим образом. Путем взбалтывания нескольких кусочков кремнезема в дистиллированной воде получалась суспензия частично коллоидного характера, которая отстаивалась в течение ~ 20 *мин*. Затем из верхнего слоя суспензии пипеткой отбиралось несколько капель, которые наносились на лаковую пленку-подложку, укрепленную на сеточке объектодержателя. После высушивания объекты рассматривались в электронном микроскопе УЭМ-100.

Помимо исследования на просвет нами был применен метод реплик, который имеет то преимущество, что позволяет получать сведения о рельефе поверхности неразрушенных кусочков препарата. Получение реплик с поверхности кремнезема связано со значительными трудностями ввиду его малой механической прочности и высокой пористости. Поэтому мы отказались от обычного метода двухступенчатых реплик и разработали применительно к данному объекту метод одноступенчатых угольных реплик [6].

От куска кремнезема откалывались пластинки размером ~5 × 10 × × 10 *мм*, которые помещались под вакуумный колокол, и на свежую поверхность скола напылялся углерод. Расстояние от образца до углей было 10 *см*, ток 30—50 А, время распыления 1,5—2 *мин*. Напыленная на поверхность кремнезема пленка насекалась при помощи ланцета на квадратики размером 3 × 3 *мм* и пластинка погружалась во фтористоводородную кислоту. После растворения кремнезема на поверхности кислоты оставалась угольная пленка, которая вылавливалась золотой петлей и переносилась в другой сосуд с чистой фтористоводородной кислотой для промывки. Затем реплика промывалась в соляной кислоте и воде, откуда вылавливалась на медную сеточку и подтенялась хромом.

Щелочная обработка производилась путем погружения кусочка кремнезема, прикрепленного к нитке нейлонового волокна, в 1%-ный водный раствор гидроокиси калия. Через одну минуту образец извлекался из щелочного раствора, тщательно промывался в дистиллированной воде и высушивался при 105°; затем с него получалась угольная реплика по описанной методике.

Перейдем к рассмотрению полученных результатов. Как видно из фиг. 1, при съемке на просвет частицы кремнезема представляются в виде тонких полупрозрачных для электронных лучей пластинок. Края пластинок кажутся нерезкими, а сами они отображаются на фотографиях с разным контрастом. Вероятно, эти пластинки имеют слоистое строение и состоят в свою очередь из еще более тонких листочков, так что рассматриваемые частицы кремнезема напоминают сдвинутую относительно вертикальной оси колоду игральных карт. Препарат имеет гидрофильный характер и довольно легко пептизируется уже при действии воды.

Иная картина наблюдается в случае реплик (фиг. 2). Здесь весьма полезно применение стереоскопии, так как плоские изображения не могут дать достаточного представления о характере поверхности. Рассматривание стереоскопических фотографий (фиг. 2а) убеждает, что рельеф скола поверхности кремнезема груб. Видны многочисленные выступы с размером порядка микрона, разделенные трещинами и зазорами переменной ширины и глубины. Поверхность этих выступов в ряде случаев кажется гладкой; вероятно, выступы представляют собой пачки тех тонких пластинок, показанных на фиг. 1, на которые распадается препарат при диспергировании в водной среде. Хорошо видимая на снимках сильно развитая трещиноватость может объяснить высокую пористость кремнезема и его слабую механическую прочность.

После проведения щелочной обработки кремнезема происходит резкое изменение строения поверхности (фиг. 3). Характерные выступы и тре-

щины исчезают, поверхность делается значительно более гладкой и на ней появляется большое число мелких частиц с формой, близкой к сферической (на фиг. 3 они изображаются в виде светлых пятен). Частицы довольно однородны по размерам; для подавляющего большинства линейные размеры лежат в пределах 200—300 Å.

Наблюдаемое резкое изменение рельефа поверхности кремнезема можно схематически объяснить следующим образом. В результате щелочной обработки на поверхности кремнезема образуется слой щелочного силиката, причем одновременно происходит сглаживание поверхности благодаря растворению острых выступов. При последующем промывании в воде силикат калия гидролизуется с выделением кремневой кислоты:

$$K_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2KOH$$

Свободная кремневая кислота образует коллоидный раствор, частицы которого покрывают кусочек кремнезема, забивая трещины и еще более сглаживая поверхность. После высушивания препарата получаем поверхностный слой, образованный гелем кремневой кислоты, т. е., в сущности, имеем дело с тем же процессом гидролиза щелочного силиката, который применяется для получения силикагеля. Следовательно, можно ожидать, что частицы, наблюдаемые на репликах с обработанного щелочью кремнезема, должны быть подобны частицам, образующим обычные силикагели. Это предположение находит себе подтверждение в недавно опубликованной работе двух авторов данной статьи, где было показано, что силикагели имеют корпускулярное строение [7]. В качестве примера на фиг. 4 приведена фотография реплики с крупнопористого силикагеля, на которой в виде светлых пятнышек видны образующие силикагель частицы. Несомненное сходство между фиг. 3 и 4 свидетельствует в пользу высказанных ранее представлений.

Таким образом, можно сказать, что щелочная обработка кремнезема приводит к выстиланию его поверхности округлыми частицами геля кремневой кислоты, перерождению поверхностных слоев кремнезема в силикагель. Это явление может иметь значительное влияние на характеристику получаемых катализаторов в зависимости от степени гидролиза силиката и структурных особенностей образующегося силикагеля. Описанный метод исследования дает новые возможности изучения носителей и оценки их пригодности для производства катализаторов.

ВЫВОДЫ

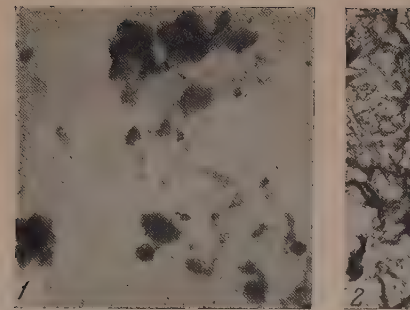
При помощи съемки на просвет и угольных реплик проведено электронно-микроскопическое исследование кремнезема и показано изменение его структуры в результате щелочной обработки. Исходный кремнезем имеет пластинчатое строение с сильно развитым рельефом поверхности. После обработки щелочью и промывания водой его поверхность покрывается частицами округлой формы размером 100—200 Å, в результате гидролиза щелочного силиката и выделения коллоидной двуокиси кремния.

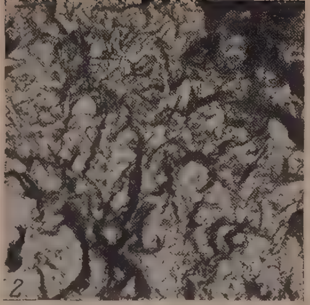
Институт физической химии
Академии наук СССР
Политехнический институт
Гливице (Польша)

Поступило
27. II. 1956

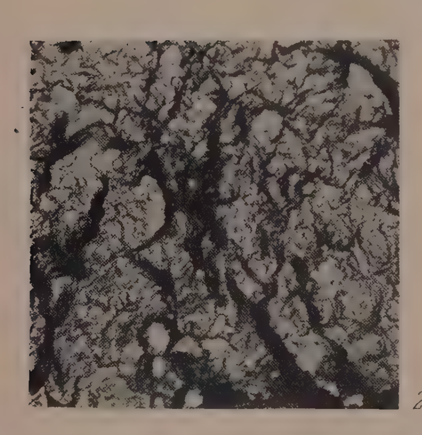
ЛИТЕРАТУРА

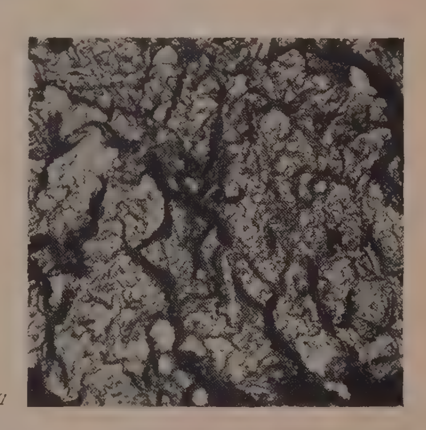
1. F. Krczil, Kieselgur, Stuttgart, 1936.
2. S. Teichner, J. Chim. Phys. **47**, 229 (1950).
3. Z. Sokalski, P. Szota, Przemysl Chemiczny **11**, 437 (1955).
4. M. Perroux, см. E. Gartenmann, Mikrostruktur u. Aktivitäts-Untersuchungen an Kobaltkatalisatoren, Juris-Verlag, Zürich, 1953.
5. M. Kamienski, Z. Sokalski, Roczn. Pol. T. Geol. **19**, 2 (1949).
6. D. E. Bradley, Brit. Appl. Phys. **5**, 65 (1954).
7. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, **ДАН 103**, 1039 (1955).



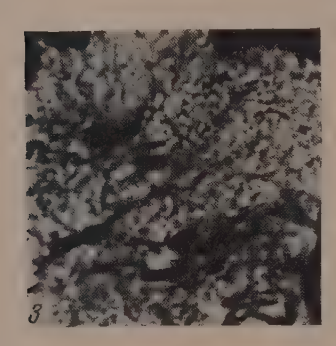


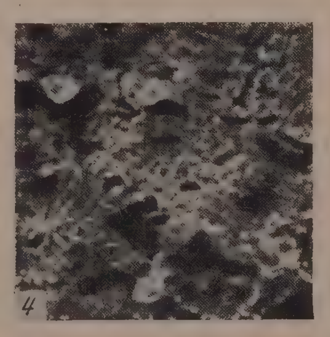
Фиг. 1. Электронно-микроскопическая фотография частиц суспензии кремнезема × 8 200.
Фиг. 2. Электронно-микроскопическая фотография поверхности кремнезема × 11400





Фиг. 2а. Стереоскопические электронно-микроскопические фотографии поверхности кремнезема × 11400





Фиг. 3. Электронно-микроскопическая фотография поверхности кремнезема после обработки щелочью × 60 000
Фиг. 4. Электронно-микроскопическая фотография поверхности крупнопористого силикагеля × 68 000

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Реакция присоединения водорода к сопряженным связям циклопентадиена изучалась в ряде исследований. При гидрировании циклопентадиена в спиртовом растворе «водородом в момент выделения», полученным действием соляной кислоты на металлический цинк, образуется смесь, содержащая небольшие количества циклопентена и циклопентана [1]. Активным водородом, полученным при действии гексааммиаката кальция, циклопентадиен гидрируется только до циклопентена. Однако выход циклопентена мал; основная часть циклопентадиена заполимеризовывалась [2]. Сильная димеризация наблюдалась также при восстановлении циклопентадиена натрием в спирте [3]. Над никелевым катализатором при 180—200° [4] и над платинированным углем при 100° и выше [5,6] циклопентадиен гидрируется в циклопентан. Над скелетным никелем [7] при давлении водорода 60—70 *атм* циклопентадиен уже при комнатной температуре гидрируется в циклопентан. Таким образом, в исследованных условиях удавалось осуществить гидрирование циклопентадиена с образованием смеси циклопентена и циклопентана или исчерпывающее гидрирование до циклопентана.

В кратком сообщении [3] указывается, что при неполном насыщении водородом циклопентадиен в абсолютном этиловом спирте в присутствии скелетного никеля при комнатной температуре гидрируется до циклопентена, который определялся методом комбинационного рассеяния света. Отмечено также, что после поглощения одного моля водорода скорость реакции резко изменяется. Однако методика и условия проведения опытов в работе подробно не описаны.

В приведенных нами предварительных опытах гидрирования циклопентадиена в аналогичных условиях резкого изменения хода кривой поглощения водорода не наблюдалось, присоединение второго моля водорода также протекало с большой скоростью. В связи с этим в настоящей работе изучались последовательность гидрирования сопряженных двойных связей циклопентадиена и влияние растворителя на кинетику реакции. В качестве растворителей были применены спирты и углеводороды. Исследование кинетики процесса и полученные нами аналитические данные показывают, что в присутствии скелетного никелевого катализатора при комнатной температуре гидрирование циклопентадиена действительно протекает в две стадии. Сначала весь циклопентадиен гидрируется до циклопентена, затем последний начинает присоединять водород с образованием циклопентана. В спиртовой среде обе стадии протекают с большой скоростью. В углеводородных растворителях вторая стадия протекает медленно и кинетическая кривая суммарного процесса имеет резко выраженный перелом, соответствующий 50%-ному присоединению водорода. Круто падающая ветвь кривой передает гидрирование циклопентадиена до циклопентена, а горизонтальная часть кривой — гидрирование циклопентена до циклопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и условия опытов

Гидрирование циклопентадиена проводилось при 25° в стеклянной утке, снабженной водяной рубашкой и двумя отводными трубками, в одну из которых был впаян фильтр № 3. Длина утки 180 *мм* диаметр 30 *мм*. Моментом начала гидрирования считалось включение мотора, приводящего в движение качалку, на штоке которой закреплена утка. В отдельных опытах реакция не доводилась до конца, когда она протекала очень медленно. Скорость перемешивания составляла 900 качаний в 1 *мин* при длине хода качалки 12,7 *см*. Специальными опытами по гидрированию циклопентадиена в циклогексане было установлено, что такое перемешивание вполне обеспечивает протекание реакции в кинетической области.

В реакции применялся свежеприготовленный циклопентадиен (т. кип. 41—42°; n_D^{20} 1,4442—1,4446), получавшийся деполимеризацией димера. Катализатором служил скелетный никель, полученный выщелачиванием 20%-ным раствором гидрата окиси натрия 50%-ного никельалюминиевого сплава в течение 2 *ч* при 100°. В каждом опыте применялась новая порция катализатора 0,42 *г*. Применялся электролитический водород, освобожденный от следов кислорода. До начала реакции катализатор в течение 20 *мин* донасыщался водородом в тех же условиях (температура, растворитель, скорость перемешивания), в каких проводилось гидрирование. В опытах, проводившихся в углеводородных растворителях, катализатор смывался из ложечки в утку при помощи 10 *мл* спирта, затем спирт сливался, катализатор дважды промывался соответствующим углеводородным растворителем (по 10 *мл*), вносилась навеска гидрируемого вещества в 10 *мл* углеводородного растворителя. Все подобные операции (внесение и промывка катализатора, сливание и фильтрование, внесение гидрируемого вещества и т. п.) проводились в токе водорода. О скорости реакции и активности катализатора мы судили по скорости поглощения водорода во времени.

Гидрирование циклопентадиена в метиловом спирте

Применяемый спирт имел т. кип. 64,5° и n_D^{20} 1,3290. Полученные данные показывают, что в метиловом спирте при 25° гидрирование циклопентадиена протекает с большой скоростью и полностью завершается за 8—9 *мин* (табл. 1, опыты 1, 2). Количество израсходованного водорода соответствует гидрированию обеих двойных связей с образованием циклопентана. Полупериод гидрирования взятой навески циклопентадиена (0, 0019 *г-мол*) составляет 1,2—1,5 *мин*, причем в первую минуту поглощается 43 *мл* водорода. На поглощение второго моль-эквивалента водорода (47—49 *мл*) требуется примерно 6—8 *мин*. Таким образом, в среде метилового спирта сравнительно быстро гидрируются обе двойные связи циклопентадиена.

На фиг. 1—5 изображены кинетические кривые гидрирования циклопентадиена. Как видно из фиг. 1, *а* по кинетической кривой гидрирования циклопентадиена в спиртовой среде нельзя судить о последовательности присоединения водорода к сопряженным двойным связям циклопентадиена. Поэтому для установления стадийности гидрирования циклопентадиена были проведены опыты, в которых реакция прерывалась после присоединения примерно 50% водорода, раствор отделялся от катализатора и определялось наличие циклопентадиена в растворе реакцией с гидрохиноном [8]. Реактив готовился по следующей методике: 0,3 *г* гидрохинона растворялись в 50 *мл* метилового спирта. Для определения циклопентадиена обычно бралось от 1 до 4 *мл* реактива и добавлялись 1—2 капли 10%-ного NaOH. В присутствии циклопентадиена раствор окрашивается в интенсивный зеленый цвет; в его отсутствие раствор гидрохинона в метаноле дает оранжевое окрашивание.

Специальными опытами было установлено, что реакция с гидрохиноном является весьма чувствительной и позволяет открывать циклопентадиен

Таблица 1

Гидрирование циклопентадиена и циклопентена в спиртовом растворе

Условия опытов: навеска никеля 0,42 *г*; объем растворителя 10 *мл*; температура 25°; скорость перемешивания 900 качаний в 1 *мин*.

Опыты	Растворитель	Вес вещества в *г*	Начальная скорость поглощения водорода в *мл/мин*	Общая продолжительность реакции в минутах	Полупериод реакции в минутах	Степень гидрирования циклопентадиена в %	Качественная реакция на циклопентадиен
			Циклопентадиен				
1	Метиловый спирт . . .	0,1288	42,8	9	1,2	—	—
2	» » . . .	0,1243	40,7	8	1,3	—	—
3	» » . . .	0,1224	46,1	—	—	50,6	Отрицательная
4	» » . . .	0,1239	—	—	—	48,1	Отрицательная
5	Этиловый спирт (абсолютный)	0,1208	35,2	10	1,5	—	—
6	Этиловый спирт (96%-ный)	0,1286	22,4	14	2,4	—	—
7	»	0,1240	22,8	12	2,3	—	—
8	Этиловый спирт (75%-ный)	0,1176	11,5	—	5,0	—	—
9	Этиловый спирт (96%-ный)	0,1269	25,9	2,5	—	53,6	Отрицательная
10	Бутиловый спирт трет.	0,1231	11,0	30	5,0	—	—
11	» » . . .	0,1261	9,9	7	—	59,3	Отрицательная
12	Гексиловый спирт . .	0,1212	10,6	30	5,0	—	—
13	» » . .	0,1212	10,1	7	5,0	56,7	Отрицательная
14	Изобутиловый спирт. .	0,1280	16,5	14	3,0	—	—
			Циклопентен				
15	Метиловый спирт . . .	0,1318	20,5	6	1,2	—	—
16	» » . . .	0,1240	21,5	6	1,1	—	—
17	Этиловый спирт . . .	0,1311	13,5	7	1,9	—	—
18	» » . . .	0,1311	13,6	8	1,9	—	—

в смесях, содержащих его менее 1%. Одна капля раствора циклопентадиена (0,12 *г* в 10 *мл* метанола) дает темнозеленое, почти черное окрашивание. Даже при содержании 0,6 *мг* в 10 *мл* циклогексана (т. е. 0,5%) получается оранжевый раствор, быстро переходящий в буро-зеленый. Окраска раствора изменяется во времени и постепенно переходит в бурую с появлением хлопьев. Циклопентен и другие олефины не изменяют окраску раствора гидрохинона со щелочью и не мешают определению циклопентадиена.

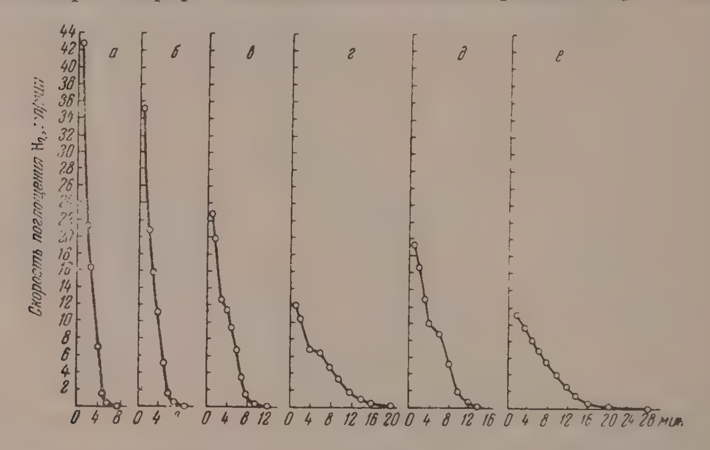
Реакцией с гидрохиноном было установлено, что после расхода приблизительно 50% водорода (45—47 *мл)* от теоретически необходимого количества (94—95 *мл*) для превращения циклопентадиена в циклопентан циклопентадиен в растворе отсутствует (табл. 1, опыты 3, 4). Таким образом, в присутствии скелетного никелевого катализатора в среде метилового спирта при 25° гидрирование циклопентадиена протекает в две стадии. Сначала весь циклопентадиен гидрируется до циклопентена, затем последний начинает присоединять водород с образованием циклопентана.

Для подтверждения того, что в спиртовой среде вторая стадия также

протекает с большой скоростью, были проведены специальные опыты. Результаты опытов показали, что в среде метилового или этилового спирта циклопентен действительно гидрируется с большой скоростью (опыты 15—18).

Гидрирование циклопентадиена в этиловом спирте

Кинетическая кривая гидрирования циклопентадиена в 96%-ном этиловом спирте приведена на фиг. 1, *в*. Из сопоставления кинетических кривых опыта 1 (фиг. 1, *а*) и опыта 5 (фиг. 1, *б*) следует, что в абсолютном этиловом спирте гидрирование циклопентадиена протекает приблизительно



Фиг. 1. Гидрирование циклопентадиена: *а* — в метиловом спирте; *б* — в абсолютном этиловом спирте; *в* — в 96%-ном этиловом спирте; *г* — в 75%-ном этиловом спирте; *д* — в изобутиловом спирте; *е* — в гексиловом спирте

с такой же скорстью, как и в метиловом спирте. Расход водорода соответствует полному гидрированию взятой навески циклопентадиена в циклопентан. Полупериод реакции (гидрирование до циклопентена) составляет 1,5 мин при начальной скорости поглощения водорода 35,2 *мл/мин*. Характер кинетической кривой гидрирования циклопентадиена в абсолютном спирте аналогичен характеру гидрирования его в метиловом спирте. Кривая не имеет перелома.

В водно-спиртовой среде скорость реакции сильно уменьшается. Так, сравнение кинетической кривой опыта 5 в абсолютном спирте (фиг. 1, *б*) с кривыми, полученными в опытах 7 и 8 (фиг. 1, *в*, *г*) в водно-спиртовой среде, показывает, что в 96%-ном спирте скорость реакции приблизительно на 35% ниже, а в 75%-ном спирте она в 3 раза меньше, чем в абсолютном спирте. В случае 75%-ного спирта на кинетической кривой (фиг. 1, *г*) отчетливо виден перегиб в месте, соответствующем моменту поглощения первых 38,4 *мл* водорода, что соответствует приблизительно 50% всего водорода, необходимого для насыщения взятой навески циклопентадиена. Полупериод гидрирования составляет 5 *мин*. После этого скорость поглощения водорода снижается; второй участок кривой расположен более полого, чем в случае 96%-ного этилового спирта. Можно было предположить, что круто падающая часть кинетической кривой отображает гидрирование циклопентадиена до циклопентена, а пологая — передает более медленное гидрирование образовавшегося циклопентена в циклопентан. Качественной реакцией было подтверждено, что в момент, соответствующий точке перегиба на кинетической кривой, циклопентадиен в растворе отсутствует (опыт 9).

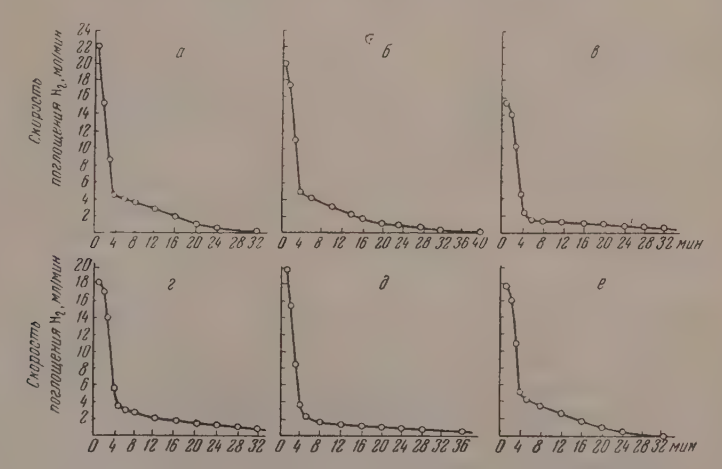
Гидрирование циклопентадиена в изобутиловом, третичном бутиловом и гексиловом спиртах

Применяемые спирты имели следующие константы: изобутиловый спирт т. кип. 108°; n_D^{20} 1,3952; третичный бутиловый спирт — т. кип. 83°; n_D^{20} 1,3880; гексиловый спирт [фракция с т. кип. 152—155° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4188].

В изобутиловом спирте (табл. 1, опыт 14) реакция протекает почти с такой же скоростью, как и в 96%-ном этиловом спирте (фиг. 1, *д*). В третичном бутиловом (опыт 10) и гексиловом (опыт 12) спиртах скорость гидрирования циклопентадиена одинакова и значительно ниже, чем в этиловом и изобутиловом спиртах. Теоретически необходимое количество водорода присоединяется за 30 *мин*. Полупериод гидрирования составляет 5 *мин*. Кривые в момент присоединения 50% водорода не имеют перелома (фиг. 1, *е*). Качественной реакцией с гидрохиноном (опыты 11—13) установлено, что и в этих растворителях гидрирование циклопентадиена протекает стадийно.

Гидрирование циклопентадиена в ароматических углеводородах

Применяемые растворители имели следующие константы: бензол (без тиофена), т. кип. 79,6—80,6°; n_D^{20} 1,5008; толуол, т. кип. 110,5°; n_D^{20} 1,4954; этилбензол, т. кип. 136°; n_D^{20} 1,4960; изопропилбензол фракция с т. кип. 150—151° после обработки H_2SO_4 n_D^{20} 1,4910; *m*-ксилол, т. кип. 139°; n_D^{20} 1,4974; *p*-ксилол, т. кип. 138°; n_D^{20} 1,4960.



Фиг. 2. Гидрирование циклопентадиена: *а* — **в бензоле;** *б* — **в толуоле;** *в* — **в этилбензоле;** *г* — **в** *p*-**ксилоле;** *д* — **в** *m*-**ксилоле;** *е* — **в изопропилбензоле**

Кинетическая кривая гидрирования циклопентадиена в бензоле приведена на фиг. 2, *а*. Характер кинетической кривой реакции гидрирования циклопентадиена в бензоле резко отличается от характера кривой реакции в метиловом и этиловом спиртах. На кривой отчетливо виден перегиб в момент поглощения 47—50 *мл* водорода, что составляет приблизительно 50% необходимого для насыщения взятой навески циклопентадиена. После точки перегиба скорость гидрирования резко снижается.

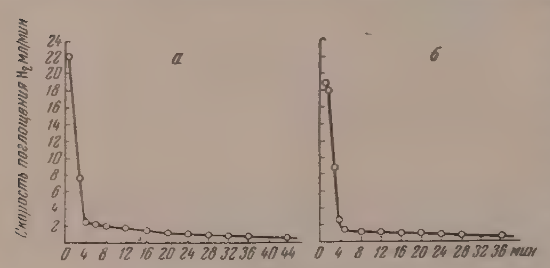
Как показывают данные табл. 2 (опыты 4, 5, 6), полупериод гидриро-

вания циклопентадиена в бензоле равен 4 *мин*. На поглощение остальных 50% водорода затрачивается 30—32 *мин*. Такое снижение скорости гидрирования циклопентадиена в бензоле нельзя объяснить отравлением катализатора вследствие полимеризации циклопентадиена. Новая навеска циклопентадиена с большой скоростью гидрируется на уже использованном катализаторе. Кроме того, при догидрировании раствора на катализаторе $Pt/BaSO_4$ наблюдалось быстрое поглощение остальных 47—50 *мл* водорода. Таким образом, наличие перегиба и положение его на кинетической кривой обусловлено тем, что процесс протекает ступенчато. Круто падающая ветвь кинетической кривой отображает гидрирование циклопентадиена до циклопентена, пологий участок кривой показывает скорость присоединения водорода к циклопентену. Качественной реакцией с гидрохиноном и реакцией Афанасьева [10] было показано, что в момент присоединения 50% водорода циклопентадиен в реакционной смеси отсутствует. Это указывает на селективность процесса и подтверждает правильность нашего истолкования характера кинетической кривой гидрирования циклопентадиена в бензоле.

В толуоле (опыты 7, 8), этилбензоле (опыт 9), *p*- и *m*-ксилоле (опыты 10, 11), а также в изопропилбензоле (опыт 12) характер кинетики циклопентадиена, в общем, такой же, как и в бензоле (фиг. 2, *б*, *в*, *г*, *д*, *е*).

Гидрирование циклопентадиена в нафтеновых углеводородах

Циклогексан, примененный в качестве растворителя, имел т. кип. 81° и n_D^{20} 1,4266. В циклогексане, как и в бензоле, гидрирование циклопентадиена протекает с значительно меньшей скоростью, чем в метиловом спирте. Кинетическая кривая гидрирования циклопентадиена в циклогексане аналогична кривой гидрирования его в бензоле, только перелом после присоединения одного моль-эквивалента водорода выражен в случае циклогексана более резко.



Фиг. 3. Гидрирование циклопентадиена: *а* — в циклогексане; *б* — в метилциклогексане

Качественными реакциями Шуйкина [9], Афанасьева [10] и методом с гидрохиноном установлено, что в момент присоединения ~50% водорода в опытах 18, 19 (табл. 2) циклопентадиен в растворе действительно отсутствует. При 46—47% гидрирования реакция на циклопентадиен положительна. Следовательно, и в циклогексане наблюдается последовательное насыщение сопряженных двойных связей циклопентадиена.

Резкое снижение скорости реакции после поглощения 50% требуемого водорода обусловлено очень малой скоростью гидрирования циклопентена в циклогексане. Специальными опытами установлено, что в отличие от спиртовой среды в циклогексане циклопентен действительно очень медленно присоединяет водород (табл. 2, опыт 24), причем характер кинетической кривой гидрирования циклопентена соответствует характеру горизонтальной ветви кинетической кривой гидрирования циклопентадиена в циклогексане (фиг. 4). Полупериод гидрирования навески циклопентена (0,0019 *г-мол*) в циклогексане составляет 18 *мин*, а в среде этилового спирта — 2 *мин* (табл. 2, опыты 17—18). Характер кинетической кривой гидрирования циклопентадиена в метилциклогексане (опыты 20, 21) такой же, как и в циклогексане.

В опыте с декалином (опыт 22) после присоединения примерно 50%

Таблица 2

Гидрирование циклопентадиена и циклопентена в углеводородных растворителях

Условия опытов: навеска никеля — 0,42 *г*; объем растворителя — 10 *мл*; температура 25°; скорость перемешивания — 900 качаний в 1 *мин*.

Опыты	Растворитель	Вес вещества в *г*	Начальная скорость поглощения водорода в *мл/мин*	Общая продолжительность реакции в минутах	Полупериод реакции в минутах	Расход водорода до точки перегиба в *мл*	Расчет. необходимое количество водорода в *мл*	Степень гидрирования циклопентадиена в %	Качественная реакция на циклопентадиен
	Циклопентадиен								
1*	Циклогексан	[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—	—
2**	»	0,1192	16,5	—	3,5	48,4	92,1	—	—
3***	»	0,1270	16,6	—	5,0	50,9	98,3	—	—
4	Бензол	0,1283	17,7	35	4,0	50,7	99,1	—	—
5	»	0,1234	22,0	33	3,5	47,9	95,1	—	—
6	»	0,1244	16,3	36	4,0	49,5	97,0	—	—
7	Толуол	0,1235	—	35	3,5	49,0	99,8	—	—
8	»	0,1299	—	35	3,6	50,4	103,2	—	—
9	Этилбензол	0,1242	15,3	—	4,5	47,8	97,2	—	—
10	*m*-Ксилол	0,1486	18,1	47	4,5	56,8	115,0	—	—
11	*p*-Ксилол	0,1247	19,6	—	4,2	48,5	96,7	—	—
12	Изопропилбензол	0,1254	—	36	3,5	47,7	98,5	—	—
13	Циклогексан	0,1333	22,0	54	3,5	51,4	103,4	—	—
14	»	0,1183	20,6	—	4,0	46,4	91,4	—	—
15	»	0,1232	17,7	—	3,5	49,0	96,6	—	—
16	»	0,1271	15,5	—	5,0	49,0	98,2	—	—
17	»	0,1226	17,6	7	—	—	94,7	46,0	Положительная
18	»	0,1400	—	8	—	—	107,7	50,7	Отрицательная
19	»	0,1263	—	—	—	—	98,4	46,9	Положительная
	»	0,1297	—	7	—	—	100,7	48,3	Отрицательная
20	Метилциклогексан	0,1266	22,2	—	4,0	50,0	100,2	—	—
21	»	0,1266	18,6	—	4,0	48,2	100,2	—	—
22	Декалин	0,0804	7,4	—	11,0	—	62,6	48,6	Следы
23	н.Гептан	0,1246	34,3	31	2,5	50,1	96,3	—	—
	Циклопентен								
24	Циклогексан	[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—	[illegible]	—	—

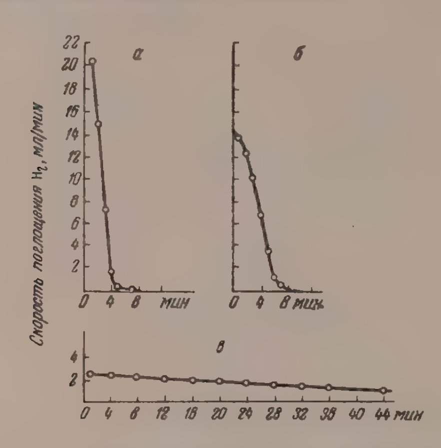
* При скорости перемешивания 480 качаний в 1 *мин*.
** При скорости перемешивания 620 качаний в 1 *мин*.
*** При скорости перемешивания 840 качаний в 1 *мин*.

необходимого водорода качественной реакцией с гидрохиноном показано наличие следов циклопентадиена в растворе, т. е. гидрирование протекает по стадиям. Скорость гидрирования в декалине ниже, чем в циклогексане. Так, полупериод гидрирования навески циклопентадиена в 0,08 *г* составил 11 *мин*.

Гидрирование циклопентадиена в н. гептане

Гептан имел т. кип. 98,4° и n_D^{20} 1,3880. На фиг. 5 приведена кинетическая кривая гидрирования циклопентадиена в н.гептане. Из фиг. 5 видно, что кинетическая кривая аналогична той, какая получается при проведении реакции в циклогексане. Процесс протекает стадийно. Первая

его стадия — гидрирование до циклопентена — протекает примерно с такой же скоростью, как в этиловом спирте (абсолютном). Вторая стадия — гидрирование образовавшегося циклопентена в растворе н. гептана протекает очень медленно.

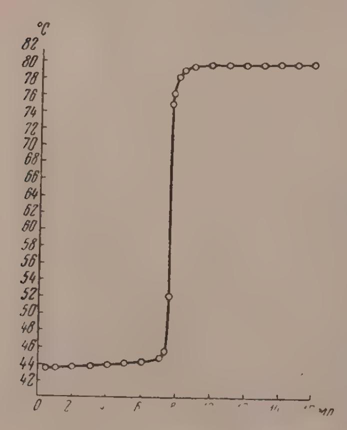


Фиг. 4. Гидрирование циклогептена: *а* — в метиловом спирте; *б* — в этиловом спирте; *в* — в циклогексане

Фиг. 5. Гидрирование циклопентадиена в н. гептане

Возможность практического получения циклопентена частичным гидрированием циклопентадиена

Как было показано выше, с небольшими навесками циклопентадиена легко удается осуществить ступенчатое гидрирование циклопентадиена. Интересно было выяснить возможность использования этого метода для приготовления циклопентена, который обычно получается в многостадийном синтезе из адипиновой кислоты. С этой целью было проведено гидрирование циклопентадиена в несколько приемов. Всего было прогидрировано 7,6284 *г* циклопентадиена в присутствии 1,7 *г* катализатора при перемешивании. После того, как было израсходовано 50% теоретически необходимого водорода (3,45 *л*), скорость реакции сильно замедлилась и гидрирование было приостановлено. Реакция на циклопентадиен была отрицательной. Полученный гидрогенизат был разогнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Кривая фракционирования приведена на фиг. 6. При этом была выделена 5,4718 *г* фракции с т. кип. 43,4—44,9° и n_D^{20} 1,4202. Содержание непредельных углеводородов было 94%, на гидрирование 0,2596 *г* в присутствии скелетного никеля в этиловом спирте при 20° израсходовалось 88,1 *мл* водорода вместо 96,4 *мм* теоретически необходимых. Эти свойства продукта гидрирования близки к свойствам циклопентена. Таким образом, в разведочном опыте при гидрировании большой навески циклопентадиена также сохраняется последовательность гидрирования связей.



Фиг. 6. Кривая разгонки

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась кинетика гидрирования циклопентадиена в присутствии скелетного никелевого катализатора при 25° и нормальном давлении в спиртовых и углеводородных растворах.

2. Установлено, что в метиловом, этиловом и изобутиловом спиртах циклопентадиен с большой скоростью гидрируется до циклопентана.

3. В ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородах циклопентадиен с большой скоростью гидрируется только до циклопентена, второй моль водорода присоединяется с очень малой скоростью.

4. Во всех испытанных растворителях сопряженные двойные связи циклопентадиена гидрируются последовательно. В углеводородных растворителях стадийный характер процесса фиксируется также кинетически.

5. Как в спиртовых, так и в углеводородных растворителях циклопентен можно получать из циклопентадиена, если остановить его гидрирование после присоединения одного моля водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, Ber. 59, 3019 (1926).
2. Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 1065.
3. S. David, G. Dupont, C. Paquot, Bull. 11, 561 (1944); P. L. Cramer, J. M. Campbell, Ind. Eng. Chem. 41, 893 (1949).
4. J. Eijkman, Chem. Weekbladt, 1, 7 (1903); C. 1903, II, 989.
5. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина, Избр. труды Н. Д. Зелинского, 1941, 1, 384.
6. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Ber, 67, 1024(1934); Уч. зап. МГУ 3, 213(1933).
7. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, Сб. «Синтезы органических соединений», Изд. АН СССР, 1950, стр. 158.
8. Е. М. Терентьева и А. Ф. Платэ, Усп. хим. 20, 560 (1951).
9. Н. И. Шуйкин и А. В. Тулупов, ЖОХ 24, 2199(1954).
10. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб. № 12, 1492(1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

К. Г. МИЕССЕРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И КИСЛОТНОСТЬ СИЛИКАГЕЛЯ, ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Кислые алюмосиликаты способны катализировать реакции крекинга, полимеризации, перераспределения водорода и некоторые другие [1—5]. Нами было показано, что каталитическая активность алюмосиликатов в отношении реакции перераспределения водорода обуславливается только ионами обменной и гидролитической кислотности. Было установлено, что между количеством ионов натрия, поглощаемых из растворов хлористого натрия и ацетата натрия, и степенью превращения циклогексена (образованием предельных углеводородов) существует линейная зависимость, что позволило определить экстраполяцией величину кислотности, которой характеризуется активность алюмосиликатного катализатора [6].

Однако каталитическое действие различных образцов алюмосиликатов может и не быть пропорционально определяемой таким путем кислотности, поскольку активность алюмосиликатов обуславливается не только химическими свойствами их поверхности, но и другими, чисто физическими факторами,— величиной поверхности и характером ее пористости. Силикагель не является катализатором указанных выше реакций. Каталитически активным он становится после его активации ионами алюминия *.

Фростом с сотрудниками [8] было показано, что при активации силикагеля окисью алюминия величина поверхности и характер ее пористости не меняются. Следовательно, неодинаковая активность образцов с различным содержанием алюминия должна обуславливаться исключительно различной величиной их кислотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

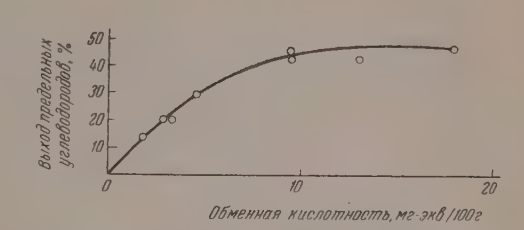
Получение образцов с различным содержанием алюминия производилось обработкой мелкопористого силикагеля марки КСМ, предварительно прокаленного при 450° в течение 3 *ч*, растворами солей алюминия следующими методами: 1) обработкой растворами азотнокислых солей алюминия различных концентраций с последующей промывкой водой до отсутствия реакции на ион NO'_3; 2) пропиткой определенным количеством концентрированного раствора $Al(NO_3)_3$; 3) обработкой нормальным раствором $AlCl_3$, нейтрализованным на одну четверть нормальным раствором NaOH **, с по-

* Активный комплекс, образующийся при активации силикагеля ионами алюминия, имеет следующий вид [7]: $\left[(Si) \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ -O- \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{smallmatrix} Al\cdot OH\right]^- H^+$

** При вливании раствора NaOH в раствор $AlCl_3$ образуется осадок гидроокиси алюминия, который через некоторое время исчезает вследствие перехода $Al(OH)_3$ в растворимые основные формы алюминия.

следующей промывкой водой до отсутствия реакции на ион Cl′; 4) обработкой суспензий $BaCO_3$ в нормальном растворе хлористого натрия с последующим замещением поглощенных ионов натрия ионами алюминия обработкой раствором $Al(NO_3)_3$ и промывкой водой до удаления избытка соли. Изменялись также продолжительность обработки и объемы растворов солей алюминия. Образцы высушивались при 100° и прокаливались в течение 3 *ч* при 450°. Несколько образцов было получено обработкой растворами солей алюминия крупнопористого силикагеля.

Содержание алюминия в образцах и их обменная и гидролитическая кислотность определялись по методикам, описанным в работах [9, 10]. Мерой каталитической активности служила степень превращения циклогексена (количество образовавшихся предельных углеводородов). Опыты проводились на обычной аппаратуре, применяемой при изучении каталитических процессов в струе.



Фиг. Зависимость между степенью превращения циклогексена и обменной кислотностью образцов алюмосиликагелей

В табл. 1 приведены значения обменной и гидролитической кислотности образцов алюмосиликагелей и степень превращения на них циклогексена.

Из полученных данных видно, что активность образцов не характеризуется величиной их гидролитической кислотности: гидролитическая кислотность образцов, обработанных растворами азотнокислой соли алюминия, не отличалась от гидролитической кислотности исходного силикагеля; поэтому мы попытались установить характер зависимости между активностью образцов и их обменной кислотностью.

По данным табл. 1 был построен график, на оси абсцисс которого была

Таблица 1

Кислотность и активность силикагеля, обработанного солями алюминия

(гидролитическая кислотность исходного силикагеля — 27,6 *мг-экв.*/100 *г*. Условия опытов по каталитическому превращению: температура — 316°; объем катализатора — 30 *мл*; объемная скорость — 2 $ч^{-1}$)

Способ активации		Обменная кислотность в *мг-экв*/100 *г*	Гидролитическая кислотность в *мг-экв*/100 *г*	Выход предельных углеводородов в %
Обработан раствором $Al(NO_3)_3$	0,1 *N*	1,8	27,6	13,8
	0,2 *N*	3,0	27,6	20,9
	1,0 *N*	3,5	27,6	21,2
Пропитан раствором $Al(NO_3)_3$, нанесено Al_2O_3	1%	4,6	29,4	29,9
	3%	9,6	33,6	44,4
Обработан 1 *N* $AlCl_3$, нейтрализованным на $^1/_4$ 1*N* NaOH в течение	1 суток	9,6	34,2	42,8
	3 »	13,0	35,9	42,5
	7 »	18,0	39,6	47,2

отложена величина обменной кислотности, а на оси ординат — количество образовавшихся предельных углеводородов в процентах. Мы видим, что вначале каталитическая активность примерно пропорциональна обменной кислотности образцов, а затем наклон кривой уменьшается и она делается почти параллельной оси абсцисс.

Мы попытались дать следующее объяснение результатам опытов. В работе [11] нами было высказано предположение, что силикагель содержит на своей поверхности парные и единичные гидроксильные группы *. Оба гидроксила OH в парных группах равноценны. Однако при замещении иона водорода одного из гидроксилов ионами металла активность второго гидроксила падает, так как часть силикагелевой структуры, в которой атомы кремния связаны с двумя гидроксильными группами, можно рассматривать как двухосновную кислоту, у которой константа первой ступени диссоциации значительно больше, чем второй.

Таким образом, активным является только один из гидроксилов парных групп; неактивными являются вторые гидроксилы парных групп и единичные гидроксильные группы. Число активных гидроксильных групп учитывается величиной гидролитической кислотности. При обработке силикагеля растворами азотнокислой соли алюминия в реакцию вступает только часть активных (гидролитических) гидроксильных групп. Гидролитическая кислотность при этом не меняется, поскольку число активных ионов алюминия, вытесняемых в раствор ацетата натрия, равно числу замещенных ими ионов водорода. Гидролитическая кислотность дает в этом случае сумму вытесненных ионов водорода и алюминия, а по мере увеличения доли ионов алюминия в этой сумме растет и каталитическая активность. Максимальную активность должен, повидимому, иметь образец, в котором ионы водорода замещены ионами алюминия во всех гидролитических гидроксильных группах. Действительно, из данных табл. 2 видно, что образец, полученный обработкой силикагеля суспензией $BaCO_3$ в нормальном растворе NaCl, а затем раствором $Al(NO_3)_3$ **, и содержавший

Таблица 2

Степень превращения циклогексена на алюмосиликагеле с различным содержанием алюминия

(Условия опытов: температура — 320°; объем катализатора — 20 *мл*; объемная скорость 2 $ч^{-1}$)

Способ активации		Содержание алюминия в *мг-экв*/100 *г*	Выход предельных углеводородов в %
Обработан раствором $Al(NO_3)_3$	0,1 N	6,5	16,8
	0,1 N	8,9	20,8
	1,0 N	12,4	28,2
Обработан суспензией $BaCO_3$ в 1*N* NaCl и затем 1 *N* $Al(NO_3)_3$ в течение	2 суток	17,2	37,6
	5 »	27,2	48,3
Пропитан раствором $Al(NO_3)_3$, нанесено Al_2O_3	1%	58,8	39.1
	3%	176,4	47,9
Обработан 1*N* $AlCl_3$, нейтрализованным на $^1/_4$ 1*N* NaOH в течение	1 суток	64,2	48,7
	7 »	84,5	55,7

* Парными и единичными мы называем гидроксильные группы, отвечающие структурам, представленным соответственно следующими схемами: $>Si<^{OH}_{OH}$; $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$

** Обработкой силикагеля суспензий $BaCO_3$ в растворе NaCl может быть достигнуто полное замещение активных ионов водорода ионами натрия, поскольку выделяющаяся в раствор кислота нейтрализуется углекислым барием и реакция обмена идет до конца [12]. Поглощенные ионы натрия замещаются затем обработкой раствором $Al(NO_3)_3$ ионами алюминия.

только активные ионы алюминия в количестве, близком к гидролитической кислотности исходного силикагеля, имел и активность, близкую к максимально полученной.

Все активные ионы алюминия в данном образце катализатора равноценны, что доказывается опытами по отравлению алюмосиликатных катализаторов ионами натрия и пиридина [6, 13]. Эта равноценность проявляется лишь при высоких температурах в условиях опытов по каталитическому превращению. В водной среде активные ионы алюминия обладают различной подвижностью: они, например, не все способны замещаться ионами натрия при обработке раствором NaCl.

Увеличение количества поглощаемого силикагелем алюминия может приводить к увеличению обменной кислотности не только в результате увеличения числа активных ионов алюминия, но и в результате увеличения подвижности * в водной среде уже имевшихся активных ионов алюминия, так как алюминий, становящийся по соседству с активным ионом алюминия, увеличивает его подвижность [11]. Следовательно, увеличение обменной кислотности не обязательно должно приводить к пропорциональному увеличению каталитической активности.

Поглощение алюминия силикагелем при обработке раствором соли алюминия происходит в результате взаимодействия гидроксильных групп силикагеля с растворимыми основными формами алюминия [11,14]. В образце, полученном пропиткой раствором $Al(NO_3)_3$, не весь алюминий химически связан с силикагелем; часть его находится в виде окиси алюминия и не способствует повышению каталитической активности. Обработка раствором $AlCl_3$ частично нейтрализованным NaOH, обеспечивает химическую связь с силикагелем всего поглощенного алюминия. Такая обработка оказывается наиболее эффективной. Так, например, образец

Таблица 3

Степень превращения циклогексена на крупнопористом и мелкопористом алюмосиликагелях

(Условия опытов: температура — 316°; объем катализатора — 30 *мл*; объемная скорость — 2 $ч^{-1}$)

Способ активации		Образец силикагеля	Количество образца, взятого на опыт, в *г*	Обменная кислотность в мг-экв/100 *г*	Выход предельных углеводородов в %	Выход предельных углеводородов на 10 *г* образца в %
Пропитан раствором $Al(NO_3)_3$, нанесено 3% Al_2O_3		Мелкопористый	25,0	9,6	44,4	17,7
		Крупнопористый	13,3	9,6	2,4	1,8
Обработан *1N* $AlCl_3$, нейтрализованным на $^1/_4$ 1 *N* NaOH в течение	3 суток	Мелкопористый	24,2	9,6	42,8	17,7
		Крупнопористый	14,2	12,7	20,7	14,6
			23,8			
	7 суток	Мелкопористый	14,8	18,0	47,2	19,8
		Крупнопористый		18,0	31,9	21,5

крупнопористого силикагеля (табл. 3), полученный пропиткой раствором $Al(NO_3)_3$, был практически неактивен, а рассчитанная на единицу веса каталитическая активность образца, полученного обработкой в течение семи суток крупнопористого силикагеля раствором $AlCl_3$, нейтрализованным NaOH, оказалась даже выше активности мелкопористого силикагеля, активированного таким же способом. Образец, обработанный этим раство-

* Под подвижностью здесь понимается способность катионов, связанных поверхностью силикагеля, обмениваться на катионы нейтральной соли.

ром, должен иметь максимальную активность, поскольку все ионы водорода в его активных гидроксильных группах замещаются при такой обработке ионами алюминия, т. е. образец имеет максимально возможное число активных ионов алюминия. Однако данные табл. 1 и 2 показывают, что с увеличением продолжительности обработки обновляющимися порциями указанного раствора активность продолжает немного повышаться. Это обусловлено, вероятно тем, что повышение способности к обмену активных ионов алюминия частично влияет и на каталитическую активность, поскольку последняя определяется не только величиной кислотности, но и константой диссоциации кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение каталитической активности образцов, получаемых обработкой силикагеля растворами солей алюминия, не пропорционально увеличению их обменной кислотности, поскольку способность к обмену активных ионов алюминия увеличивается быстрее, чем количество этих ионов.

2. Силикагель приобретает каталитическую активность в результате замещения ионами алюминия ионов водорода только в гидролитических гидроксильных группах.

3. Активация силикагеля обработкой растворами, содержащими основные соли алюминия, значительно более эффективна, чем активация нанесением окиси алюминия.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
24.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Битепаж, ЖОХ **17**, 199 (1947).
2. R. Hansford, Ind. Eng. Chem. **39**, 849 (1947).
3. A. Grenall, Ind. Eng. Chem. **40**, 2148 (1948).
4. Ch. Thomas, Ind. Eng. Chem. **41**, 2564 (1949).
5. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестник МГУ № 2, 39 (1946).
6. К. Г. Миессеров, ДАН **87**, 627 (1952).
7. К. Г. Миессеров, Усп. хим. **22**, 279 (1953).
8. М. А. Романчук, В. И. Савушкина и А. В. Фрост, Вестник МГУ 12, 121 (1947).
9. К. Г. Миессеров, ЖПХ **27**, 566 (1954).
10. К. Г. Миессеров, ЖПХ **27**, 677 (1954).
11. К. Г. Миессеров, ДАН 87, 809 (1952)
12. К. Г. Миессеров, Почвоведение № 3, 17 (1955).
13. К. Г. Миессеров, ДАН **91**, 553 (1953).
14. К. Г. Миессеров, ЖОХ **24**, 947 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ и З. С. БАШУН

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА ОТ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА С КОНТРОЛЕМ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

Отделение трехвалентных ионов от двухвалентных широко применяется при полном анализе минералов, горных пород и многих промышленных продуктов. Значительная часть методов разделения основывается на различных pH осаждения гидроокисей или основных солей разделяемых элементов. Этот принцип лежит в основе осаждения гидроокисей и основных солей трех- и четырехвалентных ионов из буферных растворов аммиак — соль аммония (широко практикуемое осаждение аммиаком), ацетат аммония — уксусная кислота (метод так называемого «уксуснокислого гидролиза»), а также осаждения слабыми органическими основаниями и т. д.

Условия, обеспечивающие наибольшую полноту разделения, не раз привлекали к себе внимание исследователей. Однако детальное выяснение влияния отдельных факторов на полноту разделения, на осложняющие его явления соосаждения было затруднено сложностью и недостаточной чувствительностью методов контроля распределения интересующего иона между осадком и раствором.

Широкие возможности весьма тонкого контроля за поведением интересующего иона при той или иной аналитической операции разделения открывает применение радиоактивных изотопов. Одной из актуальных задач современной аналитической химии, по нашему мнению, является детальное изучение применяемых в аналитической практике методов разделения ионов при помощи «меченых» атомов с целью выявления источников ошибок и изыскания путей к их предупреждению. Работа в этом направлении уже начата [1, 2].

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования трех методов отделения алюминия и железа от цинка и кобальта: 1) метода осаждения гидроокисей трехвалентных металлов аммиаком, 2) метода так называемого «уксуснокислого гидролиза» и 3) метода осаждения алюминия и железа пиридином. Выбор именно данных двухвалентных ионов обусловлен тем, что условия отделения их наименее исследованы.

Осаждение гидроокисей алюминия, железа и титана аммиаком для отделения их от марганца, кальция и магния широко применяется при анализе силикатов. Условия разделения были наиболее полно изучены Блюмом [3], рекомендовавшим вести осаждение из горячих растворов, заключающих достаточное количество солей аммония, с контролем pH раствора, поддерживаемого в пределах 6—6,5 при помощи метилового красного. Рекомендованные Блюмом условия осаждения гидроокисей алюминия и железа принимаются большинством авторов позже вышедших из печати руководств. Гиллебранд и Лендель [4] также рекомендуют условия осаждения, предложенные Блюмом, причем указывают, что полное отделение алюминия и железа от цинка, кобальта и меди не достигается даже при условии переосаждения осадка гидроокисей; они ссылаются на данные

Ленделя и Ноулеса [5], характеризующие степень увлечения различных двухвалентных ионов осадками гидроокиси алюминия, осажденной по прописи Блюма.

Метод так называемого «уксуснокислого гидролиза» заключается в том, что при кипячении сильно разбавленного буферного раствора ацетат аммония — уксусная кислота, содержащего трехвалентное железо, алюминий, титан, последние выпадают в осадок в форме малорастворимых основных ацетатов. Так как осаждение происходит при относительно низких значениях pH раствора (5,2—5,6) [6], то можно ожидать, что осадок, после его переосаждения, не будет содержать двухвалентных ионов, в том числе и интересующих нас цинка и кобальта. Этот метод часто рекомендуется для отделения железа и алюминия от двухвалентных ионов: его основным недостатком является неполнота осаждения алюминия, который обычно рекомендуется доосаждать в фильтратах после отделения главного осадка, для чего объемы их сокращают выпариванием и несколько повышают pH добавлением аммиака [7]. Ляссьер [8] полагает, что полное осаждение алюминия в форме основного ацетата достигается при pH не менее 5,3.

Применению пиридина для отделения трехвалентных ионов от двухвалентных посвящен ряд работ Остроумова и сотрудников [9—12]. Пиридин, будучи слабым основанием, осаждает гидроокиси алюминия и железа; в то же время с рядом двухвалентных ионов он образует растворимые комплексные соединения. Для удержания в растворе цинка предлагается вводить в раствор большое количество хлористого аммония.

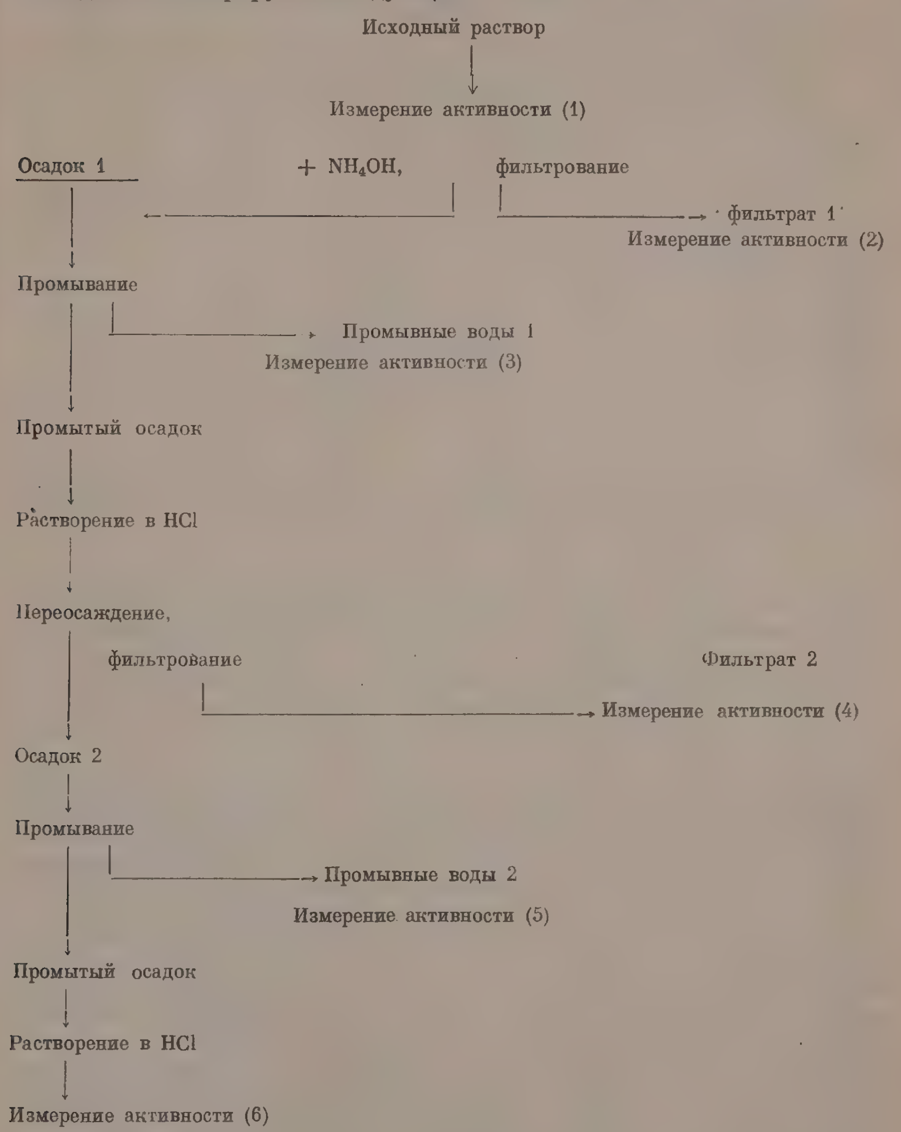
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Поведение цинка и кобальта при осаждении гидроокисей алюминия и железа аммиаком

В раствор, содержащий заданные количества хлористых солей алюминия или железа, а также цинка или кобальта, вводилось некоторое количество радиоактивного изотопа цинка или кобальта (Zn^{65} и Co^{60}). Измерялась активность полученного таким образом исходного раствора, занимавшего всегда объем в 100 *мл*. Далее раствор нагревался до кипения и аммиаком осаждалась гидроокись алюминия или железа. После 10-минутного стояния горячий раствор фильтровался и осадок промывался 2%-ным раствором нитрата аммония; при этом основной фильтрат и промывные воды собирались раздельно. Объем промывных вод, так же как и исходного раствора, составлял 100 *мл*. Измерялась активность фильтрата и промывных вод, а также pH основного фильтрата при помощи хингидронного, а в контрольных опытах — водородного электрода. Осадок гидроокиси растворялся в разбавленном растворе соляной кислоты, и гидроокись алюминия (или железа) переосаждалась в тех же условиях, что и в первый раз; фильтрат и промывные воды собирались раздельно, объем их доводился до 100 *мл* и измерялись активности полученных растворов. Переосажденный осадок растворялся и измерялась его активность.

Таким образом, нами измерялась активность только растворов; для этого они помещались в стеклянный сосуд с двойными стенками тонкого стекла; в сосуд вливалось всегда 20 *мл* исследуемого раствора. Счетная трубка устанавливалась вертикально, и сосуд надевался на нее. Перед каждым измерением проверялся фон установки и сосуда, наполненного водой; фон был достаточно большим, но устойчивым, колеблясь между 38 и 41 импульсами в минуту. При измерении активности исследуемых растворов подсчет производился в течение 5—15 *мин*, в зависимости от их активности; в случаях очень малой активности раствора подсчет производился до тех пор, пока общее число зарегистрированных импульсов не

достигало 500. В результаты подсчета всегда вносилась поправка на фон. Методика иллюстрируется следующей схемой:



Отделение цинка от алюминия. Первая серия опытов имела задачей выяснить влияние pH раствора на соосаждение цинка с гидроокисью алюминия. Содержание алюминия и цинка не изменялось. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, полное разделение алюминия и цинка в выбранных нами условиях (совпадающих с условиями, рекомендованными Блюмом) достигается только при значениях pH, лежащих в очень узких пределах 5,5—5,8. С возрастанием pH до ~7 растет содержание цинка в переосажденном осадке; при дальнейшем повышении pH количество увлеченного осадком цинка начинает уменьшаться за счет частичного об-

Таблица 1

Результаты опытов отделения алюминия от цинка осаждением $Al(OH)_3$ аммиаком

Взято				Найдено цинка в % от взятого количества					
				первое осаждение		переосаждение			
Al^{3+} в мг	Zn^{2+} в мг	NH_4Cl в г	pH	фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды	в переосажденном осадке	всего
27,0	13,53	5,11	5,5	87,1	6,2	7,2	Нет	Нет	100,5
27,0	13,53	5,11	5,6	86,0	7,2	7,4	»	»	100,6
27,0	13,53	5,11	5,7	85,9	6,9	7,0	»	»	99,8
27,0	13,53	5,11	5,8	82,2	7,9	9,5	»	»	99,6
27,0	13,53	5,11	5,9	79,4	8,2	12,4	»	1,0	101,0
27,0	13,53	5,11	6,0	80,0	9,4	10,0	»	1,4	100,8
27,0	13,53	5,11	6,1	66,9	6,8	19,8	1,1	5,2	99,8
27,0	13,53	5,11	6,2	58,8	6,0	26,0	1,1	7,3	99,2
27,0	13,53	5,11	6,3	58,2	5,8	21,3	0,9	13,0	99,2
27,0	13,53	5,11	6,6	45,0	6,7	28,7	2,4	18,0	100,8
27,0	13,53	5,11	7,5	59,7	5,9	24,3	2,1	7,5	99,5
27,0	13,53	5,11	8,2	77,2	7,3	11,8	Нет	3,8	100,1
27,0	13,53	5,11	9,1	83,8	6,5	8,2	»	1,8	100,3
27,0	13,53	5,11	9,4	83,8	7,4	8,0	»	1,6	100,8

разования аммиаката цинка; при pH 9,4 (значительный избыток аммиака) осадок заключает лишь 1,6% Zn от всего количества цинка. Дальнейшее повышение pH затруднено буферным действием соли аммония, да оно и не представляет практического интереса, поскольку в этих условиях и осаждение алюминия оказалось бы неполным.

Хлористый аммоний, помимо буферного действия и улучшения условий коагуляции осадка гидроокиси, уменьшает соосаждение цинка за счет обменной адсорбции. Специальные опыты показали, что уменьшение концентрации соли аммония ведет к увеличению, при прочих равных условиях, захвата цинка осадком; повышение же концентрации хлористого аммония выше 5% не оказывало влияния на результаты опытов.

В табл. 1 данные относились к содержанию цинка, равному 13,5 *мг*/100 *мл*, и к весовому отношению Al : Zn, равному 2 : 1. В аналогичных условиях были выполнены опыты с меньшими и бо́льшими концентрациями цинка (2,7 до 27 *мг*/100*мл*) при том же содержании алюминия, что и раньше (т. е. 27 *мг*). Результаты оказались совершенно аналогичными: в узких пределах pH (5,5—5,8) при 5 *г* NH_4Cl на 100 *мл* переосажденный осадок гидроокиси алюминия был свободен от цинка. Увеличение концентрации соли алюминия до 80 *мг* Al^{3+}/100 *мл* и одновременное увеличение концентрации цинка до 40 *мг*/100 *мл* повело к тому, что переосажденный осадок гидроокиси алюминия содержал все же 1—1,25% от всего цинка, хотя осаждение велось в оптимальных условиях (pH 5,5—5,8). Захват осадком цинка настолько мал, что можно быть уверенным в возможности полного разделения при двукратном переосаждении.

Практически приведение pH раствора к нужным границам производилось так: раствор нейтрализовался аммиаком до слабо розовой окраски индикатора и далее по каплям добавлялся 1%-ный раствор аммиака до тех пор, пока от одной капли исчезал розовый оттенок окраски. В этих условиях pH, при определенной концентрации хлористого аммония (5 *г*/100 *мл*), оказывался лежащим в пределах 5,5—5,8; он всегда контролировался электрометрическим методом.

Отделение цинка от железа. В совершенно аналогичных условиях были произведены опыты отделения цинка от железа. Поскольку гидроокись железа полностью осаждается при более низких значениях pH

раствора, последний варьировался в опытах от 4 до 7,5. Результаты некоторых опытов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Результаты опытов отделения цинка от железа, осаждаемого аммиаком

Взято			pH	Найдено цинка в % от взятого количества					
				первое осаждение		переосаждение			
Fe^{3+} в мг	Zn^{2+} в мг	NH_4Cl в г		фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды	в переосажденном осадке	всего
35,6	3,5	5,0	4,0	96,6	2,3	1,1	Нет	Нет	100,0
35,6	3,5	5,0	5,0	88,3	6,5	7,0	»	»	100,0
35,6	3,5	5,0	5,3	96,3	3,3	1,3	»	»	100,9
35,6	3,5	5,0	5,5	93,1	5,4	0,7	»	»	99,2
35,6	3,5	5,0	5,6	86,0	13,5	0,9	»	»	100,4
35,6	3,5	5,0	6,5	52,2	15,2	30,3	0,4	1,6	99,7
35,6	3,5	5,0	7,5	51,6	16,1	24,5	1,7	5,0	89,9

Приведенные данные хорошо согласуются с соответствующими данными для алюминия. При осаждении гидроокиси железа в растворах с pH ниже 6 удается достигнуть полного разделения. Опыты с увеличенным количеством цинка при том же содержании железа дали аналогичные результаты.

Отделение кобальта от алюминия. Аналогичные по методике опыты произведены для уточнения условий количественного разделения кобальта и алюминия. Результаты опытов, ставивших задачей выяснение влияний pH раствора на увлечение кобальта осадком гидроокиси алюминия при неизменных концентрациях алюминия, кобальта и аммония, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты опытов отделения кобальта от алюминия, осаждаемого аммиаком

Взято			pH	Найдено кобальта в % от взятого количества					
				первое осаждение		переосаждение			
Al^{3+} в мг	Co^{2+} в мг	NH_4Cl в г		фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды	в переосажденном осадке	всего
27,0	3,0	5,05	5,6	93,3	5,0	1,3	Нет	Нет	99,6
27,0	3,0	5,05	5,7	94,0	4,0	1,7	»	»	99,7
27,0	3,0	5,05	5,8	85,7	8,3	6,7	»	»	100,7
27,0	3,0	5,05	6,0	94,3	2,0	4,0	»	»	100,3
27,0	3,0	5,05	6,2	93,3	1,7	2,3	»	1,7	100,0
27,0	3,0	5,05	6,3	91,7	1,7	5,0	»	1,0	99,4
27,0	3,0	5,05	7,4	19,0	15,7	14,3	7,7	44,0	100,7
27,0	3,0	5,05	7,6	20,3	8,7	18,7	11,0	42,0	100,7
27,0	3,0	5,05	8,9	27,7	10,0	31,7	7,7	23,0	100,1
27,0	3,0	5,05	9,2	31,0	10,7	38,7	8,0	11,7	100,1

Общий характер связи с величиной pH тот же, какой имел место для цинка (табл. 1). Полное разделение достигается, если осаждение гидроокиси алюминия вести из раствора, заключающего 5% хлорида аммония, в интервале pH 5,5—6,0. При увеличении pH количество соосажденного с осадком гидроокиси алюминия кобальта растет еще более резко, чем это имело место, при прочих равных условиях, для цинка. При значитель-

ном избытке аммиака количество соосажденного кобальта начинает падать вследствие образования его аммиаката.

Существенно, что полного разделения алюминия и кобальта можно достичь и при неблагоприятных количественных соотношениях ионов при преобладании кобальта над алюминием. Соответствующие данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты опытов отделения кобальта от алюминия, осаждаемого аммиаком

Взято			pH	Найдено кобальта в % ко всему его количеству					
				первое осаждение		переосаждение			
Al^{3+} в *мг*	Co^{2+} в *мг*	NH_4Cl в *г*		фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды	в переосажденном осадке	всего
27,0	53,9	5,08	5,5	90,9	5,0	4,0	Нет	Нет	99,9
27,0	53,9	5,08	5,5	82,0	6,5	10,7	»	»	99,2
27,0	53,9	5,08	5,6	88,1	6,1	6,5	»	»	100,7
27,0	53,9	5,08	5,6	86,9	5,2	6,4	1,3	»	99,8
27,0	53,9	5,08	5,7	86,4	5,0	6,9	1,1	»	99,4
27,0	53,9	5,08	5,8	85,9	5,0	8,9	Нет	»	99,8
27,0	53,9	5,08	5,8	83,4	2,4	12,3	2,7	»	100,8
27,0	53,9	5,08	5,9	76,4	7,9	12,8	2,4	»	99,5
27,0	53,9	5,08	6,0	70,6	4,9	19,3	1,8	4,1	100,7
27,0	53,9	5,08	6,1	37,5	11,5	39,4	2,4	9,0	99,8

Отделение кобальта от железа и алюминия. Вышеприведенные данные относительно разделения алюминия и кобальта и аналогия с ранее изложенными данными для разделения цинка и железа позволяли предвидеть, что гидроокись железа может быть отделена от кобальта так же полно, если pH раствора при осаждении не будет превышать 6,0 и раствор будет содержать не менее 5 *г*/100*мл* хлористого аммония. А так как гидроокись железа полно осаждается и при меньших величинах pH, то, очевидно, интервал pH, в котором железо может быть количественно отделено от кобальта, может быть расширен в сторону более кислых растворов. Это и подтверждается опытом.

В случае присутствия одновременно и железа и алюминия понижение pH осаждения гидроокисей ограничено из-за опасности недоосаждения алюминия. Однако можно было ожидать, что гидроокись железа явится коллектором для алюминия и позволит понизить pH осаждения без риска не доосадить алюминий. Серия опытов подтвердила правильность этого предположения. Раствор заключал 13,3 *мг* Al^{+3}, 18,7 *мг* Fe^{3+}, 4,27 *мг* Co^{2+} и 5,26 *г* NH_4Cl. Помимо определения кобальта, увлеченного осадком, определялась полнота осаждения алюминия и железа. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, алюминий был полностью осажден вместе с гидроокисью железа несмотря на относительно малую величину pH раствора при осаждении; гидроокись железа играла роль коллектора.

2. Поведение цинка и кобальта при отделении алюминия и железа методом так называемого «уксуснокислого гидролиза»

Прежде всего мы уточнили, с какой степенью полноты можно осадить основной ацетат алюминия в зависимости от pH раствора. Для этого к 100 *мл* раствора, заключавшего помимо $AlCl_3$ также соляную кислоту, прибавляли раствор аммиака до появления мути, которую растворяли в 1—2 каплях разбавленного раствора соляной кислоты. Раствор нагревали до

кипения, разбавляли кипящей водой до объема ~ 300 *мл*, прибавляли 10 *мл* 1 *N* раствора уксусной кислоты и 1—6 *г* твердого ацетата аммония.

Таблица 5

Результаты опытов отделения кобальта от железа и алюминия

pH	Найдено кобальта в % от взятого его количества						Найдено $Al_2O_3+Fe_2O_3$ в % от взятого количества
	первое осаждение		переосаждение		в переосажден. осадке	всего	
	фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды			
5,2	91,0	2,0	3,0	3,1	Нет	99,1	100,02
5,3	95,9	3,3	0,5	Нет	»	99,7	99,96
5,3	95,9	2,4	0,5	0,5	»	99,3	99,98
5,3	96,2	2,1	2,4	Нет	»	100,7	100,00
5,5	70,3	5,9	20,3	4,5	»	101,0	—
5,6	74,2	6,6	16,1	3,0	»	99,9	—
5,7	80,4	7,0	8,6	3,6	»	99,6	—
5,8	89,3	4,2	6,1	Нет	»	99,6	—
5,9	87,8	5,8	3,9	2,1	»	99,6	—
6,0	57,6	4,2	35,3	0,6	2,4	100,1	—
6,2	51,2	5,9	17,6	3,3	22,0	100,0	—
6,4	37,2	4,8	28,7	5,2	23,0	98,9	—

Горячему раствору давали стоять 10—15 *мин*, после чего отфильтровывали осадок и промывали его 1%-ным раствором ацетата аммония. Осадок высушивали, прокаливали и взвешивали; pH основного фильтрата определяли электрометрически. Полученные данные сведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты опытов гидролитического осаждения основных ацетатов алюминия

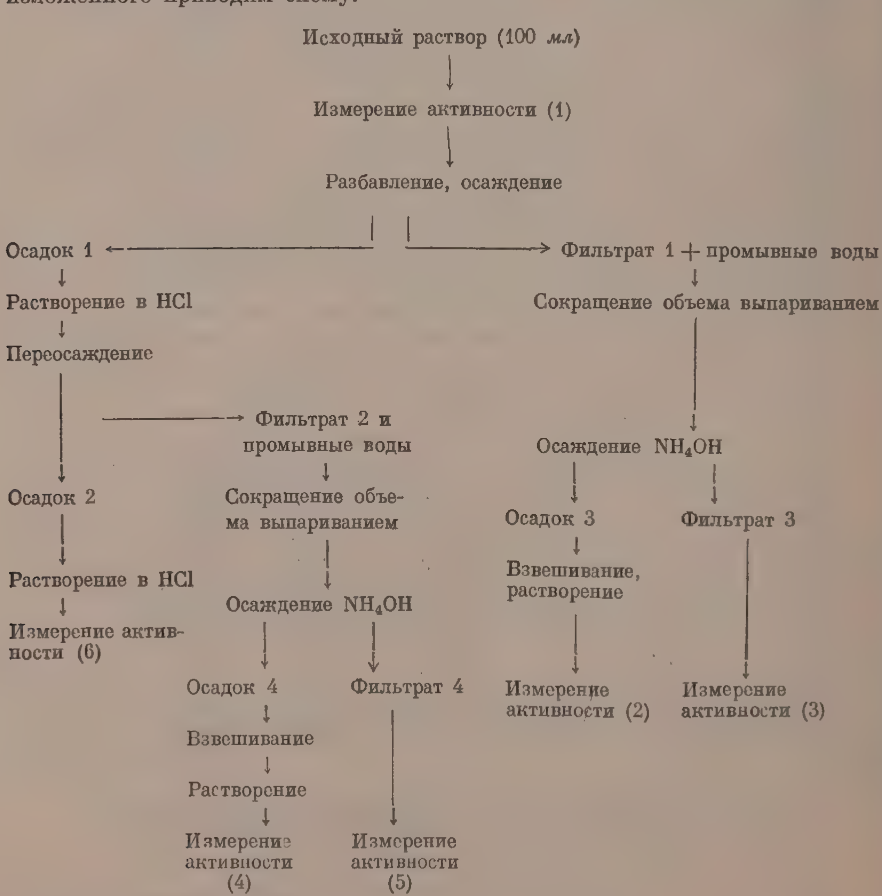
Взято Al^{3+} в *мг*	pH	Найдено алюминия в % к взятому его количеству		
		в гидролит. осадке	в фильтрате *	всего
54,0	4,8	Нет	99,98	99,98
54,0	4,9	»	100,01	100,01
54,0	5,0	27,2	73,10	100,30
54,0	5,2	78,3	21,67	99,67
54,0	5,4	90,70	9,30	100,00
54,0	5,5	94,88	5,22	100,10
54,0	5,7	96,72	3,26	99,98
54,0	5,8	96,66	3,47	100,13
54,0	5,9	96,86	3,37	100,23
54,0	6,0	97,28	2,40	99,96
54,0	6,5	97,56	2,40	99,96
54,0	7,0	97,72	2,28	100,00
54,0	7,5	99,82	Нет	99,82
54,0	7,8	99,88	»	99,88

* Содержание Al_2O_3 в фильтратах устанавливалось весовым (при высоком содержании) или колориметрическим алюминоновым методом.

Как видно из данных табл. 6, полное осаждение алюминия имеет место только при pH раствора 7,5—7,8, т. е. тогда, когда основной ацетат алюминия переходит уже в гидрат окиси алюминия [13, 14].

Для выяснения поведения цинка при отделении алюминия вышеописанным методом опыты производились следующим образом. В раствор,

заключающий заданные количества хлоридов алюминия и цинка, вводился раствор радиоактивного изотопа цинка; объем раствора доводился до 100 *мл* и измерялась активность этого исходного раствора. Далее производилось осаждение основного ацетата алюминия так, как описано выше. Промытый осадок растворялся в разбавленной соляной кислоте, и из полученного раствора вторично осаждался основной ацетат алюминия в тех же условиях. При обоих осаждениях фильтраты и соответствующие им промывные воды соединялись. Поскольку нас интересовал вопрос не только о полноте отделения цинка, но и о полноте выделения алюминия, то в каждом из растворов после первого осаждения и переосаждения и сокращения их объемов выпариванием осаждался аммиаком оставшийся в растворе алюминий. Осадки «доосажденного» таким образом гидрата окиси алюминия отфильтровывались, промывались, прокаливались и взвешивались. Далее осадки окиси алюминия переводились в раствор и измерялась активность последнего. Наряду с этим измерялась активность обоих фильтратов после доосаждения алюминия; главный осадок основного ацетата алюминия растворялся в разбавленной соляной кислоте и активность полученного раствора также измерялась. В пояснение изложенного приводим схему.



Суммируя данные измерений активности 2+3 и 4+5, получаем возможность установить поведение цинка при первом и втором осаждении основного ацетата. Измерение активности 6 позволяет вычислить количе-

ство цинка, увлеченного переосажденным осадком основного ацетата алюминия. Результаты измерений 2 и 4 позволяют установить количество цинка, захватываемого осадком доосаждаемого гидрата окиси алюминия. Наконец вес осадков 3 и 4 характеризует неполноту осаждения алюминия при данных условиях эксперимента. В табл. 7 и 8 сведены результаты опытов разделения алюминия и цинка, произведенного по описанной схеме.

Таблица 7

Результаты опытов разделения цинка и алюминия методом ацетатного гидролиза

Опыты	Взято		pH	Найдено цинка в % к взятому его количеству			
	Al^{3+} в *мг*	Zn^{2+} в *мг*		фильтрат 1	фильтрат 2	в переосажденном осадке	всего
1	28,58	28,21	5,4	95,22	4,28	Нет	99,50
2	28,58	28,21	5,5	95,75	4,99	»	100,74
3	28,58	28,21	5,6	94,06	5,94	»	100,00
4	28,58	28,21	5,7	95,24	4,97	»	100,21
5	28,58	28,21	5,8	94,90	4,90	»	99,80
6	28,58	28,21	5,9	94,14	5,86	»	100,00
7	28,58	28,21	6,0	92,70	7,60	»	100,30
8	28,58	28,21	6,4	83,48	14,26	2,65	100,39

Таблица 8

Содержание алюминия в фильтратах и потери цинка при доосаждении $Al(OH)_3$

Опыты	Найдено алюминия в % от начального его содержания		Увлечено цинка при доосаждении гидроокиси алюминия в % от общего содержания *Zn*	
	фильтрат 1	фильтрат 2	осадок из первого фильтрата	осадок из второго фильтрата
1	6,57	5,38	4,15	1,38
2	5,21	5,16	3,85	1,84
3	5,13	4,37	2,56	2,46
4	2,31	2,41	3,74	1,02
5	—	—	3,10	1,70
6	—	—	3,24	2,41
7	—	—	3,12	1,54
8	—	—	3,48	2,94

Как видно из данных табл. 7 и 8, цинк полностью остается в растворе, если осаждение основного ацетата алюминия произведено при pH ниже 6. Однако в этих условиях и часть алюминия остается в растворе; при доосаждении его происходит значительная потеря цинка — до 5—6% от общего его содержания. Совершенно аналогичными оказались результаты опытов при ином количественном соотношении алюминия и цинка, при увеличении количества алюминия до 57 *мг* и варьировании отношений весов Al^{3+} и Zn^{2+} от 10 : 1 до 1 : 2.

Выше мы отмечали наблюдавшееся нами повышение полноты осаждения алюминия аммиаком даже при низких pH раствора в случаях одновременного присутствия железа. Представляло интерес выяснить, не

будет ли основной ацетат железа таким же коллектором и не позволит ли введение железа повысить полноту разделения алюминия и цинка. Методика осаждения и переосаждения основных ацетатов была такой же, как описана выше. Результаты сведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты опытов отделения алюминия от цинка в присутствии железа

Взято			pH	Найдено $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ в % ко всему его количеству				Найдено цинка в переосажденном осадке
Al^{3+} в *мг*	Fe^{3+} в *мг*	Zn^{2+} в *мг*		в переосажден. осадке	фильтрат 1	фильтрат 2	всего	
28,58	9,72	42,31	5,4	95,58	2,30	2,40	100,28	Нет
28,58	9,72	42,31	5,6	95,72	1,90	3,18	100,80	»
28,58	9,72	42,31	5,5	95,67	2,50	2,28	100,45	»
14,25	19,44	42,31	5,4	99,89	Нет	Нет	99,89	»
14,25	19,44	42,31	5,5	100,47	»	»	100,47	»
14,25	19,44	42,31	5,6	99,92	»	»	99,92	»
14,25	19,44	42,31	5,7	100,00	»	»	100,00	»
14,25	19,44	42,31	5,8	99,83	»	»	99,83	»

Данные табл. 9, подтвержденные многими опытами, показали, что основной ацетат, а вероятно и гидрат окиси железа, образующийся при pH ниже 5,8, является коллектором для алюминия, и присутствие железа в количестве, превышающем количество алюминия, обеспечивает полное осаждение алюминия и полное отделение его от цинка.

Совершенно аналогичные данные были получены для отделения алюминия от кобальта. Если осаждение основных ацетатов алюминия по описанной выше методике производилось при pH не выше 6, то кобальт полностью оставался в растворе независимо от весовых отношений алюминий : кобальт, однако при доосаждении алюминия из фильтратов аммиаком до 5% кобальта от всего его количества увлекалось осадками гидроокиси алюминия. Интересно отметить, что железо и в данном случае играло роль коллектора для алюминия и при преобладании железа над алюминием позволяло количественно отделить последний от кобальта. Так, в опытах с весовыми количествами Al^{3+}, Fe^{3+} и Co^{2+} соответственно 28,58, 18,88 и 38,4 *мг* часть алюминия оказывалась недоосажденной; при соотношениях тех же ионов соответственно 14,29; 37,76; 38,40 *мг* алюминий полностью оказывался в осадке, а кобальт — также полностью в растворе.

3. Поведение цинка и кобальта при отделении алюминия и железа пиридином

При выполнении опытов, результаты которых излагаются ниже, была принята такая методика: 100 *мл* раствора, заключавшие заданные количества соответствующих солей, нейтрализовали аммиаком до появления мути, которую растворяли в нескольких каплях разбавленной соляной кислоты. Далее вводили в раствор 10 *г* хлорида аммония, нагревали раствор и осаждали гидроокиси, медленно прибавляя 20%-ный раствор пиридина до легкого запаха его; после перемешивания раствора прибавляли 20 *мл* раствора пиридина и по отстаивании отфильтровывали осадок и промывали 3%-ным раствором хлористого аммония, содержавшим немного пиридина. Осадок растворяли в соляной кислоте и переосаждали так же, как и в первый раз. Промывные воды в обоих случаях собирали отдельно. Распределение цинка или кобальта между осадком и растворами контролировалось введением в исходный раствор радиоактивного изотопа и из

Таблица 10

Результаты опытов отделения алюминия от цинка пиридином

Взято			pH	Найдено цинка в % ко всему его количеству					
				первое осаждение		переосаждение			
Al^{3+} в мг	Zn^{2+} в мг	NH_4Cl в г		фильтрат	промывн. воды	фильтрат	промывн. воды	в переосажденном осадке	всего
28,58	28,33	10	5,5	85,02	2,13	5,87	2,42	4,52	99,96
28,58	28,33	10	5,6	85,79	2,89	5,95	1,87	3,37	99,87
28,58	28,33	10	5,8	89,13	2,63	4,32	1,18	3,14	100,40
28,58	28,33	10	5,9	90,20	2,75	4,18	1,28	1,62	100,03
28,58	28,33	10	6,0	92,15	2,35	3,81	1,66	Нет	100,00
28,58	28,33	10	6,2	92,91	2,78	4,68	Нет	»	100,37
28,58	28,33	10	6,3	92,80	3,13	3,67	»	»	99,60
28,58	28,33	10	6,4	93,11	3,37	3,47	»	»	99,65
28,58	28,33	10	6,5	93,10	2,75	4,15	»	»	100,00

мерением активности растворов и растворенных осадков. Результаты опытов разделения алюминия и цинка приведены в табл. 10.

Как видно из данных табл. 10, наилучшее разделение достигается при pH 6—6,5; наоборот, в том интервале pH, который благоприятен для отделения аммиаком или гидролизом (5,5—5,9), разделение неполно. Повысить pH выше 6,5 пиридином не удается. Уменьшение концентрации хлористого аммония ниже 8 *г*/100 *мл* ведет к значительному соосаждению цинка с осадком гидроокиси алюминия. Алюминий и железо осаждаются полно при соблюдении вышеуказанных условий разделения.

Аналогичные результаты получены для разделения алюминия, а также алюминия и железа от кобальта. Полное разделение и в этом случае достигается, при pH раствора выше 6. Концентрация хлорида аммония не имеет особенного значения и может быть значительно уменьшена (до 2 *г*/100 *мл*). При малом содержании кобальта нет необходимости и в переосаждении осадка.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия, обеспечивающие полноту отделения цинка и кобальта от алюминия и железа, при осаждении последних: 1) аммиаком, 2) в форме основных ацетатов и 3) пиридином.

2. Для первого из изученных методов установлено, что полное отделение как цинка, так и кобальта от алюминия и железа достигается лишь в узком интервале значений pH раствора, лежащем в пределах 5,5—5,9, и при обязательном наличии в растворе не менее 5% соли аммония. В этих условиях отделение достигается независимо от количественных отношений разделяемых ионов. Установлено, что гидроокись железа является коллектором для алюминия и присутствие в растворе железа позволяет произвести полное осаждение алюминия при относительно меньших значениях pH раствора.

3. Метод «уксуснокислого гидролиза» не пригоден, если цинк или кобальт сопровождаются только алюминием, так как последний осаждается очень неполно. Однако присутствие железа в количествах, превосходящих количество алюминия, устраняет этот недостаток метода. Осаждение гидроокисей железа и алюминия избытком пиридина дает прекрасное отделение цинка и кобальта от алюминия и железа.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимарин, Н. А. Руднев и Л. И. Гусева, Применение меченых атомов и аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Н. А. Руднев, Ж. анал. хим. 8, 1, 3 (1953).
3. W. Blum, J. Am. Chem. Soc. 38, 1282 (1916).
4. В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, изд. 2, ОНТИ, 1937.
5. G. E. F. Lundell, H. B. Knowles, J. Am. Chem. Soc. 45, 676 (1923).
6. M. A. Kling, m. et m-me A. Lassieur, C. r. 178, 1551 (1924)
7. Анализ минерального сырья. Сборник под ред. Б. Г. Карпова и др., ОНТИ, 1936.
8. А. Ляссьер, Анализ силикатов, ИЛ, М., 1954.
9. Э. А. Остроумов, Зав. лаб. 7, № 1, 20(1938).
10. Э. А. Остроумов, Зав. лаб. 4, № 11, 1317 (1935).
11. Э. А. Остроумов, Новые методы химического анализа с применением пиридина и гексаметилентетрамина, Геологиздат, М., 1940.
12. Э. А. Остроумов и Р. И. Бомштейн, Зав. лаб., 11, № 2—3, 146 (1945).
13. W. Crum, Ann. Chem. u. Pharm. 89, 156 (1854).
14. H. Th. S. Britton, F. H. Meck, J. Chem. Soc. 1932, 183.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, М. И. РЫБИНСКАЯ и Н. К. КОЧЕТКОВ

КОНДЕНСАЦИЯ β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ С БЕНЗОЛОМ И ЕГО ГОМОЛОГАМИ

Ранее было установлено, что β-хлорвинилкетоны легко реагируют с фенолами [1, 2] и эфирами фенолов [3] с образованием соответствующих стирилкетонов. Настоящая работа посвящена изучению конденсации β-хлорвинилкетонов с бензолом и его гомологами. Оказалось, что конденсация β-хлорвинилкетонов даже с активными гомологами бензола не идет в присутствии хлорного олова, являющегося активным катализатором, как это было найдено в случае эфиров фенолов [3]. Даже под действием хлористого алюминия при полном отсутствии влаги не было достигнуто желаемых результатов. Однако при использовании влажного метаксилола в реакции с метил-β-хлорвинилкетоном в присутствии хлористого алюминия был получен 2,4-диметилбензальацетон с выходом 43%.

В ходе исследования было найдено, что конденсация β-хлорвинилкетонов с бензолом и его гомологами идет еще более успешно в присутствии хлористого алюминия в интенсивном токе влажного хлористого водорода. На последнее обстоятельство следует обратить внимание, так как в токе сухого хлористого водорода реакция практически не идет

$$ArH + ClCH = CHCOR \xrightarrow[HCl]{AlCl_3} ArCH = CHCOR$$

I) $R = CH_3—$; $Ar = m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3—$; $n\text{-}(CH_3)_2C_6H_3—$; симм.$(CH_3)_3C_6H_2—$

II) $R = C_6H_5—$; $Ar = m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3—$; симм.$(CH_3)_3C_6H_2—$

III) $R = CH_2Cl—$; $Ar = C_6H_5—$, $CH_3C_6H_4—$, $m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3—$, $n\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$; $ClC_6H_4—$

При этом необходимо отметить, что не все β-хлорвинилкетоны реагируют одинаково легко. Оказалось, что метил-β-хлорвинилкетон легко реагирует с гомологами бензола, обладающими сравнительно активным ядром, а именно: с мезитиленом и метаксилолом. С параксилолом он реагирует слабо, образуя 2,5-диметилбензальацетон с выходом только 20%, а с толуолом и бензолом в этих условиях не реагирует вообще. Фенил-β-хлорвинилкетон также легко вступает в реакцию с мезитиленом и метаксилолом, однако с толуолом дает продукт реакции с ничтожным выходом. Наиболее реакционноспособным оказался хлорметил-β-хлорвинилкетон. Последний реагирует легко не только с мета- и параксилолами, но и с толуолом и бензолом, давая с высокими выходами (50–79% от теорет.) соответствующие не доступные ранее ω-хлорбензальацетоны. Реакция проходит даже с хлорбензолом, однако выход на сумму изомерных дихлорбензальацетонов составляет только 10%. Толуол, так же как и хлорбензол, при конденсации с хлорметил-β-хлорвинилкетоном дает смесь орто- и параизомеров.

$$C_6H_5X + ClCH = CHCOCH_2Cl \xrightarrow[HCl]{AlCl_3} p\text{-}XC_6H_4CH{=}CHCOCH_2Cl + o\text{-}XC_6H_4CH{=}CHCOCH_2Cl$$

$X = CH_3—, Cl—.$

При окислении смеси перманганатом калия были выделены и идентифицированы фталевая и терефталевая кислоты в первом случае и орто- и парахлорбензойные кислоты во втором.

Стирилкетоны и их производные, синтезированные нами на основе метил- и фенил- β-хлорвинилкетонов, по свойствам и константам совпали с уже известными стирилкетонами, полученными конденсацией соответствующих ароматических альдегидов с ацетоном и ацетофеноном. Из 2,4-диметилбензальацетона действием иода в щелочной среде была получена известная ранее 2,4-диметилкоричная кислота. Та же 2,4-диметилкоричная кислота была выделена и при окислении хлорным оловом ω-хлор-2,4-диметилбензальацетона, полученного реакцией хлорметил-β-хлорвинилкетона с метаксилолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Диметилбензальацетон. а) В раствор 15 *г* метил-β-хлорвинилкетона в 30,5 *г* метаксилола при охлаждении водой со льдом пропущен сильный ток хлористого водорода (влажный) в течение 10 *мин*. Затем добавлено по частям 19,5 *г* хлористого алюминия при энергичном перемешивании и при продолжающемся пропускании интенсивного тока хлористого водорода. После добавления всего хлористого алюминия охлаждение прекращено; реакционная масса перемешивалась еще в токе хлористого водорода в течение 3—4 *ч* до выпадения темнокрасного осадка комплекса. Спустя 20—30 *мин* реакционная масса разложена смесью льда с концентрированной соляной кислотой и извлечена эфиром. Эфирные вытяжки промыты несколько раз водой и высушены над хлористым кальцием. Перегонкой получено 16 *г* (64,2% от теорет.) 2,4-диметилбензальацетона с т. кип. 145—146° (8 *мм*). Литературные данные [4]: т. кип. 145—148° (10 *мм*). Семикарбазон, полученный обычным путем, имеет т. пл. 226—228° (из спирта). Литературные данные [4]: т. пл. 227°.

2,4-Диметилбензальацетон представляет собой вязкую бесцветную жидкость с приятным запахом, закристаллизовывается при охлаждении и трении палочкой о стенки колбы; т. пл. 32°. Хорошо растворим в обычных органических растворителях.

б) К раствору 15 *г* метил-β-хлорвинилкетона в 30,5 *г* влажного метаксилола добавлено по частям при охлаждении и перемешивании 19,5 *г* хлористого алюминия. Все перемешивалось при комнатной температуре 4 *ч*. После разложения и обработки, указанной в опыте «а», получено 11 *г* (43,6% от теорет.) 2,4-диметилбензальацетона с т. кип. 139—142° (6—5 *мм*). Семикарбазон: т. пл. 227°; смешанная проба с предыдущим образцом депрессии температуры плавления не дает.

Иодоформенную реакцию с 2,4-диметилбензальацетоном проводят обычным путем. Получают 2,4-диметилкоричную кислоту с т. пл. 180° (из бензола). Литературные данные [4]: т. пл. 181°

Найдено %: C 75,29; H 7,01
$C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 75,01; H 6,86

2,5-Диметилбензальацетон. Получен аналогично опыту «а» из 6 *г* метил-β-хлорвинилкетона, 13 *г* параксилола и 7,7 *г* хлористого алюминия. Все перемешивалось в энергичном токе хлористого водорода 5 *ч*. После выпадения темнокрасного осадка комплекса реакционная масса нагревалась 30 *мин* при 35—37°. Получено 2 *г* (20% от теорет.) 2,5-диметилбензальацетона с т. кип. 130° (4,5—4 *мм*). Литературные данные [5]: т. кип. 154—156° (15 *мм*). Семикарбазон получен обычным путем, т. пл. 201—202°. Литературные данные [5]: т. пл. 204°.

2,5-Диметилбензальацетон — бесцветная вязкая жидкость с приятным запахом, легко растворяется в обычных органических растворителях.

2,4,6-Триметилбензальацетон. Получен аналогично из 14 *г* метил-β-хлорвинилкетона, 30,6 *г* мезитилена и 18,1 *г* хлористого алюминия. Все пере-

мешивалось в токе влажного хлористого водорода 3 *ч*. После разложения смесь извлекалась эфиром; эфирные вытяжки несколько раз промыты водой. После отгонки эфира из остатка выпадают игольчатые кристаллы 2,4,6 триметилбензальацетона, которые отфильтрованы, а фильтрат перегнан с водяным паром. Перегонка прекращена, как только в холодильнике появились кристаллы. Закристаллизовавшийся в колбе остаток отжат на пористой пластинке. Общий выход 2,4,6-триметилбензальацетона 10,4 *г* (61% от теорет.): т. пл. 65—66° (из водного спирта). Литературные данные [6]: т. пл. 67°.

Найдено %: C 83,18; H 8,65
$C_{13}H_{16}O$. Вычислено %: C 82,98; H 8,55

Семикарбазон получен обычным путем; т. пл. 190—191° (из спирта).

Найдено %: N 16,87; 16,82
$C_{14}H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 17,13

2,4,6-Триметилбензальацетофенон. Получен аналогично из 10 *г* фенил-β-хлорвинилкетона [7], 15 *г* мезитилена и 8,1 *г* хлористого алюминия. Все перемешивалось в токе хлористого водорода 4 *ч* до образования осадка комплекса. После разложения смесь экстрагирована бензолом, бензольные вытяжки промыты несколько раз водой и перегнаны с паром. После отгонки бензола и мезитилена перегонка прекращена. Закристаллизовавшийся остаток отфильтрован и хорошо отжат на фильтре. Выход 8,5 *г* (56,6% от теорет.); т. пл. 95° (из разбавленного спирта). Литературные данные [6]: т. пл. 96°

Найдено %: C 86,20; H 7,20
$C_{18}H_{18}O$. Вычислено %: C 86,40; H 7,25

2,4,6-Триметилбензальацетофенон представляет собой игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в эфире, бензоле, умеренно в спирте. Семикарбазон имеет т. пл. 188° (из спирта)

Найдено %: C 74,10, 73,93; H 6,83, 6,81; N 13,70, 13,72
$C_{19}H_{21}ON_3$. Вычислено %: C 74,23; H 6,88; N 13,67

ω-Хлорбензальацетон. Получен аналогично из 10 *г* хлорметил-β-хлорвинилкетона, 50 *мл* бензола и 10 *г* хлористого алюминия при энергичном перемешивании в сильном токе хлористого водорода в течение 4,5—5 *ч*. После выпадения темнокрасного осадка комплекса смесь нагревалась 30 *мин* при 40—45°. Смесь разлагалась и извлекалась эфиром. Перегонкой в вакууме получено 10,25 *г* (79% от теорет.) ω-хлорбензальацетона с т. кип. 138—139° (5 *мм*); т. пл. 62° (из водного спирта)

Найдено %: C 66,10; H 5,09
$C_{10}H_9OCl$. Вычислено %: C 66,49; H 5,23

ω-Хлорбензальацетон представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в эфире, хлороформе, ацетоне, умеренно растворимые в холодном бензоле и петролейном эфире.

При многочасовом кипячении ω-хлор-2,4-диметилбензальацетона в растворе метаксилола с избытком хлорного олова выделена 2,4-диметилкоричная кислота с т. пл. 179°. Литературные данные [4]: т. пл. 181°. Смешанная проба с ранее полученным образцом депрессии температуры плавления не дает.

ω-Хлор-2-метил- и ω-хлор-4-метилбензальацетоны. Получены аналогично из 15 *г* хлорметил-β-хлорвинилкетона, 30 *г* толуола и 15 *г* хлористого алюминия при энергичном перемешивании в сильном токе хлористого водорода в течение 2 *ч*. Реакционная масса разлагалась льдом с концентрированной соляной кислотой. Выделившийся осадок быстро от-

фильтрован, промыт ледяной водой и хорошо отжат. Получена смесь орто- и параизомеров; выход 17,5 *г* (83,7% теорет.); т. пл. смеси 49—52°

Найдено %: C 67,90; 67,62; H 5,63; 5,69; Cl 18,67
$C_{11}H_{11}OCl$. Вычислено %: C 67,89; H 5,75; Cl 18,22

Окислением смеси перманганатом калия в 5%-ном растворе соды получена смесь терефталевой и фталевой кислот, которые удалось разделить дробной кристаллизацией из спирта. Терефталевая кислота не плавится; диметиловый эфир, полученный кипячением кислоты в метиловом спирте в присутствии концентрированной серной кислоты имеет т. пл. 137°. Литературные данные [8]: т. пл. 140°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает. Фталевая кислота имеет т. пл. 189° (быстрое нагревание), ангидрид — т. пл. 126°. Литературные данные [9]: т. пл. 128°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает.

ω-Хлор-2,5-диметилбензальацетон. Получен из 10 *г* хлорметил-β-хлорвинилкетона, 22,8 *г* параксилола и 10 *г* хлористого алюминия при перемешивании в сильном токе хлористого водорода в течение 3 *ч*. Реакционная смесь разлагалась льдом с концентрированной соляной кислотой; выпавший осадок быстро отфильтрован и промыт охлажденным метанолом; выход 10,8 *г* (74,8% от теорет.); т. пл. 98—100° (из спирта)

Найдено %: C 68,76; 68,75; H 6,22, 6,36; Cl 16,76; 17,10
$C_{12}H_{13}OCl$. Вычислено %: C 69,04; H 6,28; Cl 16,97

ω-Хлор-2,5-диметилбензальацетон — бесцветные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в эфире, бензоле, хлороформе.

ω-Хлор-2,4-диметилбензальацетон. Получен из 18 *г* хлорметил-β-хлорвинилкетона, 42 *г* метаксилола и 18 *г* хлористого алюминия при перемешивании в сильном токе хлористого водорода в течение 2 *ч*. При разложении льдом с концентрированной соляной кислотой выпадает осадок, который отфильтрован, промыт на фильтре ледяной водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, промыт водой и перегнан с паром. Остаток закристаллизовывается. Общий выход ω-хлор-2,4-диметилбензальацетона 13,5 *г* (50% от теорет.); т. пл. 70—71° (из водного спирта)

Найдено %: C 68,88; 69,03; H 6,42; 6,36; Cl 16,62; 16,76
$C_{12}H_{13}OCl$. Вычислено %: C 69,04; H 6,28; Cl 16,98

ω-Хлор-2,4-диметилбензальацетон — бесцветные игольчатые кристаллы, хорошо кристаллизующиеся из водного спирта.

ω, 2-Дихлор- и ω, 4-дихлорбензальацетоны. Получены аналогично из 10 *г* хлорметил-β-хлорвинилкетона, 20 *г* хлорбензола и 10 *г* хлористого алюминия при перемешивании в течение 10 *ч* в сильном токе хлористого водорода при комнатной температуре. Реакционная масса разлагалась льдом с концентрированной соляной кислотой и извлекалась эфиром. С паром отогнаны непрореагировавшие хлорбензол и кетон; остаток перегнан с перегретым паром. Получено 1,65 *г* (10,7% от теорет.) смеси орто- и параизомеров; т. пл. смеси 70—80°

Найдено %: C 55,84; 56,02; H 3,60; 3,38; Cl 33,48; 32,95
$C_{10}H_8OCl_2$. Вычислено %: C 55,84; H 3,75; Cl 32,96

Окислением смеси перманганатом калия в 5%-ном растворе соды получена смесь орто-, хлор- и парахлорбензойной кислот, разделенная дробной кристаллизацией из воды. Парахлорбензойная кислота имеет т. пл. 238°. Литературные данные [10]: т. пл. 236—237°. Ортохлорбензойная кислота имеет т. пл. 136°. Литературные данные [11]: т. пл. 137°. Смешанные пробы с заведомыми образцами депрессии температуры плавления не дают.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза стирилкетонов конденсацией β-хлорвинилкетонов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия и влажного хлористого водорода.

2. Показано, что наибольшую активность в этой реакции проявляет хлорметил-β-хлорвинилкетон.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
7. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 479.
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, ДАН 79, 799 (1951).
3. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и Л. А. Матов, ДАН 92, № 1, 85 (1953).
4. L. Gattermann, Ann. 347, 347 (1906).
5. L. Gattermann, Ann. 393, 220 (1912).
6. E. P. Kohler, L. W. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 57, 367 (1935).
7. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и М. Я. Карпейский, ЖОХ 26, 597 (1956).
8. F. Ullmann, C. Schalaepfer, Ber. 37, 2003 (1904).
9. F. Lossen, Ann. 144, 86 (1867).
10. F. Beilstein, F. Schlun, Ann. 133, 243 (1865).
11. A. Kekule, Ann. 117, 157 (1861).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. Н. КОСТ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ХЛОРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Как было показано нами ранее [1], соединения строения

$$CCl_2{=}CH{-}CH_2X, \text{ где } X{=}OCH_3,\ N(C_2H_5)_2,\ NO_2 \text{ и др.}$$

гладко присоединяют хлор в тех случаях, когда заместитель у метиленовой группы имеет электроноакцепторный характер; в тех же случаях, когда этот заместитель является электронодонором, наряду с присоединением имеет место замещение водорода на хлор.

Предполагалось, что идет замещение аллильного водорода, но, как выяснилось сейчас, в случае хлорирования 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1 в основном образуется продукт хлорирования метоксигруппы

$$CCl_2 = CHCH_2OCH_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_3CHClCH_2OCH_2Cl.$$

Строение последнего было доказано переводом его действием метилового спирта в присутствии соляной кислоты в 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1. 1,1,1,2-Тетрахлор-3-хлорметоксипропан был синтезирован нами также хлорметилированием 2,3,3,3-тетрахлорпропанола-1. При хлорировании соединений указанного строения, содержащих электронодонорный заместитель [OCH_3, $N(C_2H_5)_2$], в присутствии хлористого водорода **реакция** замещения подавляется [1].

Далее было показано [2], что соединения, содержащие $CCl_2 = CH$-группу, взаимодействуют с хлором в среде серной кислоты по типу «сопряженного присоединения» с образованием α-хлоркарбоновых кислот по схеме:

$$RCH = CCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{H_2SO_4} [RCHCl - CCl_2OSO_3H] \xrightarrow{H_2O} RCHClCOOH.$$

Этим путем с хорошим выходом получены α-хлоркарбоновые, α, ω-дихлоркарбоновые и α-хлордикарбоновые кислоты, исходя из соединений типа $CH_3(CH_2)_n\ CH = CCl_2$, $Cl(CH_2)_n\ CH = CCl_2$ и $HOOC(CH_2)_n\,CH = {}$ $= CCl_2$ соответственно.

В настоящей работе мы установили, что подавление замещения у предельных углеродных атомов соединений строения $CCl_2 = CH(CH_2)_n\,X$ при хлорировании в присутствии хлористого водорода имеет более общее значение. Так, например, при хлорировании 1,1,5-трихлорпентена-1, нитрила 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты и 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты в среде хлороформа при 0—15° реакция идет с сильным выделением хлористого водорода с образованием смеси продуктов хлорирования. В присутствии хлористого водорода перечисленные непредельные соединения гладко присоединяют хлор по двойной связи и с хорошим выходом образуют 1,1,1,2,5-пентахлорпентан, 5,6,6,6-тетрахлоргексановую и 7,8,8,8-тетрахлороктановую кислоты соответственно.

Для выяснения связи между силой кислот и характером их влияния на реакцию между хлором и соединениями, содержащими группу $CCl_2 = CH —$, было изучено взаимодействие 1,1,5-трихлорпентена-1 и хлора в среде ледяной уксусной, 90%-ной фосфорной, концентрированной

серной и 70%-ной хлорной кислот при 0—15° без освещения. При этом найдено, что сопряженное присоединение хлора с образованием (после обработки водой) α, δ-дихлорвалериановой кислоты имеет место только в среде концентрированной серной и хлорной кислот. В 70%-ной серной кислоте, так же как в присутствии хлористого водорода, идет присоединение хлора по двойной связи без заметного замещения у предельных углеродных атомов. Этим устанавливается определенное различие в поведении дихлорвинильных производных и олефинов в рассматриваемых реакциях. Олефины, как известно, взаимодействуют с хлором по типу «сопряженного присоединения» не только в среде сильных минеральных кислот, но и в других средах (см. например [3, 4]).

Получение α-хлоркарбоновых кислот действием хлора на дихлорвинильные соединения в среде концентрированной серной кислоты осуществляется в мягких условиях, что позволяет получать α-хлоркарбоновые кислоты, содержащие разнообразные заместители. В частности, в настоящей работе мы описываем действие хлора на 1,1,5,5,5-пентахлорпентен-1 в среде концентрированной H_2SO_4, при котором сохраняется трихлорметильная группа и образуется 2,5,5,5-тетрахлорпентановая кислота.

До настоящего времени не имеется экспериментальных данных, определяющих ориентирующее влияние трихлорметильной группы на электрофильное присоединение по двойной связи соединений, содержащих группировку: $CCl_3C=C\langle$ (с вертикальной связью у первого атома C). Попытки исследования с этой целью реакции между бромистым водородом и 3,3,3-трихлорпропеном не привели к цели, так как взаимодействие наступало лишь в присутствии $AlCl_3$, изомеризующего исходное соединение в 1,1,3-трехлорпропен-1[5] (ср. [13]), или в присутствии перекиси бензоила. В последнем случае реакция шла с изомеризацией в промежуточно образующемся радикале [6]. Поэтому было интересно изучить электрофильное сопряженное присоединение хлора к 3,3,3-трихлорпропену.

По данным Титова и Макляева [3], присоединение хлора к пропену в среде уксусной муравьиной и бензолсульфокислот приводит к получению соединений строения

$$CH_3-\underset{\displaystyle OX}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl,\ \text{где}\ X=CH_3CO-,\ HCO-,\ C_6H_5SO_2-,$$

подчиняясь таким образом обычным правилам электрофильного присоединения. При действии хлора на 3,3,3-трихлорпропен в среде концентрированной серной и ледяной уксусной кислот наряду с 1,1,1,2,3-пентахлорпропаном получены также сульфат и ацетат 2,3,3,3-тетрахлорпропанола-1 соответственно. При гидролизе вышеуказанных эфиров получен 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1, идентифицированный с веществом, полученным по схеме:

$$CCl_3CH=CH_2+CH_3COONa\xrightarrow{CH_3COOH}CCl_2=CH-CH_2OCOCH_3\xrightarrow[HCl]{CH_3OH}$$

$$\rightarrow CCl_2=CH-CH_2OH\xrightarrow[HCl]{Cl_2}CCl_3CHClCH_2OH.$$

Таким образом показано, что трихлорметильная группа в трихлорпропене оказывает ориентирующее влияние, противоположное ориентации, оказываемой метильной группой в пропилене. Этот результат подтверждает вывод об электроноакцепторном характере трихлорметильной группы, сделанный двумя из авторов этой статьи и Захаркиным [7], на основании изучения констант диссоциации ряда кислот строения: $CCl_3(CH_2)_nCOOH$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорирование 1,1,5-трихлорпентена-1 в среде соляной кислоты. Через раствор 26 *г* трихлорпентена в 15 *мл* эфира и 15 *мл* концентрированной соляной кислоты, насыщенный хлористым водородом пропускался хлор и хлористый водород до насыщения. После разбавления водой органический слой был отделен, промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке было получено 29 *г* (выход 81% от теорет.) 1,1,1,2,5-пентахлорпентана с т. кип. 92—93° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 1,4815; найдено *MR* 49,37; вычислено *MR* 49,62.

Литературные данные для 1,1,1,2,5-пентахлорпентана [8]: т. кип. 121—122° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,4807. Строение 1,1,1,2,5-пентахлорпентана было доказано гидролизом его азотной кислотой в α,δ-дихлорвалериановую кислоту [9].

Хлорирование нитрила 6,6-дихлоргексен(5)-овой кислоты. Хлорирование проводилось, как в предыдущем опыте. По окончании реакции в реакционную смесь были добавлены 1 объем воды и 2 объема уксусной кислоты и смесь кипятилась в течение 6 *ч* для гидролиза продуктов взаимодействия хлористого водорода с нитрилом. В результате с хорошим выходом (~ 80%) была получена 5,6,6,6-тетрахлоркапроновая кислота с т. пл. 47—48° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 28,51; 28,37; H 3,23; 3,14
$C_6H_8Cl_4O_2$. Вычислено %: C 28,38; H 3,17

Хлорирование 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты. Смесь 6 *г* дихлороктеновой кислоты, 6 *мл* эфира и 6 *мл* соляной кислоты была насыщена хлористым водородом и хлором. После обычной обработки было выделено 8 *г* (99% от теорет.) 7,8,8,8-тетрахлоркаприловой кислоты с т. кип. 158—160° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5018

Найдено %: C 34,28; 34,20; H 4,25; 4,08
$C_8H_{12}Cl_4O_2$. Вычислено %: C 34,07; H 4,29

При гидролизе полученной кислоты концентрированной азотной кислотой получена α-хлорпробковая кислота с т. пл. 98—99° (из хлороформа). Смешанная проба образца данной кислоты с веществом, полученным по схеме

$$CCl_2 = CH(CH_2)_5COOH + Cl_2 \xrightarrow{H_2SO_4} HOOCCH(Cl)(CH_2)_5COOH$$

депрессии т. пл. не показала [2].

Хлорирование 1, 1,5-трихлорпентена-1 в среде фосфорной кислоты. Через сильно перемешиваемую смесь 18 *г* трихлорпентена и 20 *г* 90%-ной фосфорной кислоты пропускался хлор при 0—10° до прекращения выделения хлористого водорода. При обработке реакционной смеси были получены лишь полихлоруглеводороды.

Хлорирование 1,1,5-трихлорпентена-1 в среде хлорной кислоты. Через смесь 18 *г* трихлорпентена и 25 *г* 70%-ной хлорной кислоты пропускался хлор при 30° до прекращения выделения хлористого водорода. Затем смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 *ч*. После разбавления водой органический слой был отделен, кислые продукты были выделены промыванием раствором едкого натра. При подкислении щелочных вытяжек было выделено 6,5 *г* (36% от теорет.) α,δ-дихлорвалериановой кислоты с т. кип. 105—108° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 1,3440. Литературные данные [9]: т. кип. 129—131° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,3421.

Нейтральные продукты не исследовались из-за их взрывоопасности.

Хлорирование 1,1,5,5,5,-пентахлорпентена-1 в среде серной кислоты. Пентахлорпентен был получен конденсацией 3,3,3-трихлорпропена с 1,1-дихлорэтиленом, как описано [10]. Оказалось, что в этой реакции образуется смесь продуктов. Разгонкой на колонке были выделены в чистом виде 1,1,5,5,5-пентахлорпентен: т. кип. 71° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5108; d_4^{20} 1,4771; найдено *MR* 49,14; вычислено для $C_5H_5Cl_5$ F *MR* 49,16 и 1,1,5,5-тетрахлорпентадиен-(1,4); т. кип. 57° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5197; d_4^{20} 4307; найдено *MR* 43,73; вычислено для $C_5H_4Cl_4$2F, *MR* 43,82

Найдено %: C 28,74; 28,78; H 1,90; 2,00
$C_5H_4Cl_4$. Вычислено %: C 29,16; H 1,96

Суммарный выход этих двух продуктов составлял 60—70% от теорет.; соотношение их зависело от условий проведения конденсации, в частности, от температуры и качества хлористого алюминия. При гидролизе 1,1,5,5-тетрахлорпентадиена-1,4 серной кислотой была получена глутаровая кислота.

Через смесь 62 *г* 1,1,5,5,5-пентахлорпентена и 75 *г* 93%-ной серной кислоты пропускался хлор при температуре 20—25° до прекращения выделения хлористого водорода. После разбавления водой смесь была экстрагирована хлороформом. Кислые продукты из хлороформенного слоя были выделены промыванием 10%-ным раствором едкого натра. При подкислении щелочных вытяжек выделилась 2,5,5,5-тетрахлорпентановая кислота с т. пл. 82—83° (из бензола + петролейный эфир)

Найдено %: C 24,80; 24,90; H 2,47; 2,49; Cl 59,43; 58,75
$C_5H_6Cl_4O_2$. Вычислено %: C 25,02; H 2,52; Cl 59,12

Выход 32 *г*, 52% от теорет.

Хлорирование 3,3,3-трихлорпропена в среде серной кислоты. При охлаждении (~ —30°) смешивались 21 *г* трихлорпропена и 20 *г* концентрированной серной кислоты. Через смесь пропускался хлор при температуре 0—10° до насыщения. После разбавления водой органический слой был отделен, промыт водой и высушен над сульфатом натрия. При перегонке было получено 14 *г* 1,1,1,2,3-пентахлорпропана с т. кип. 54—56° (4 *мм*): n_D^{20} 1,5100. Литературные данные [7]; т. кип. 64—65 (8 *мм*); n_D^{20} 1,5105 и 11 *г* ди-(2,3,3,3-тетрахлорпропил)сульфата; т. кип. 189—190° (2 *мм*); т. пл. 46—47° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 15,35; 15,58; H 1,26; 1,26; Cl 60,78; 61,06
$C_6Cl_8H_6SO_4$. Вычислено %: C 15,73; H 1,32; Cl 61,30

При гидролизе полученного сульфата в кислой среде был получен 2,3,3,3-тетрахлорпропанол с т. пл. 39—40°. Температура плавления смешанной пробы с образцом тетрахлорпропанола, полученного хлорированием 3,3-дихлорпропен-2-ола, 39—40°.

Хлорирование 3,3,3-трихлорпропена в среде уксусной кислоты. Через раствор 28 *г* трихлорпропена в 50 *г* ледяной уксусной кислоты пропускался хлор при температуре 50° до насыщения. После отгонки уксусной кислоты остаток был перегнан в вакууме. Получено 23 *г* 1,1,1,2,3-пентахлорпропана с т. кип. 65—66° (8 *мм*): n_D^{20} 1,5102 и 9 *г* 1,1,1,2-тетрахлор-3-ацетоксипропана с т. кип. 81—82° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4858; d_4^{20} 1,4905; найдено MR 46,20; вычислено для $C_5H_6Cl_4O_2$,MR 46,41.

Найдено %: C 24,78; 24,70; H 2,45; 2,45; Cl 59,77; 60,05
$C_5H_6Cl_4O_2$; Вычислено %: C 25,02; H 2,52; Cl 59,12

При взаимодействии полученного тетрахлорацетоксипропана с метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты был получен 2,3,3,3-тетрахлорпропанол (т. пл. 39—40°), идентичный тетрахлорпропанолу, полученному действием хлора на 3,3-дихлорпропен-2-ол.

Получение 1,1-дихлор-3-ацетоксипропена-1. Смесь 58 *г* 3,3,3-трихлорпропена, 40 *г* прокаленного уксуснокислого натрия и 75 *мл* ледяной уксусной кислоты кипятилась в течение 12 *ч*. После разбавления водой выделившийся органический слой был отделен, промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке получено 43 *г* 1,1-дихлор-3-ацетоксипропена-1 (выход 71° от теорет.) с т. кип. 71—72° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,2846; найдено *MR* 36,36; вычислено для $C_5H_6O_2Cl_2$ F *MR* 36,21.

Литературные данные [11]: т. кип. 116—117° (103 *мм*); n_D^{20} 1,4652.

Найдено %: Cl 41,34; 41,06
$C_5H_6O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 41,95

Получение 3,3-дихлорпропен-2-ола-1. Получен действием метилового спирта в присутствии соляной кислоты на 1,1-дихлор-3-ацетоксипропен-1, полученный, как описано в предыдущем опыте. Спирт имел т. кип. 56—57° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,3763; найдено *MR* 26,88; вычислено для $C_3H_4OCl_2$ F MR 26,85.

Найдено %: С 27,96; 28,04; Н 3,25; 3,19
$C_3H_4OCl_2$. Вычислено %: С 28,37; Н 3,17

Действие хлора на 3,3-дихлорпропен-2-ол-1. Через раствор 25 *г* 3,3-дихлорпропен-2-ола-1 в 25 *мл* соляной кислоты и 25 *мл* эфира, насыщенный хлористым водородом при —5—0°, пропускался хлор и хлористый водород до насыщения (привес 13 *г*). После разбавления водой выделившийся органический слой был отделен, промыт раствором соды, водой и высушен над сульфатом натрия. При перегонке получено 25 *г* 2,3,3,3-тетрахлорпропанола (выход 65% от теорет.); т. кип. 78% (5 *мм*); т. пл. 39- 40° (из петролейного эфира); (литературные данные [12]: т. пл. 38—39°) и 5 *г* остатка, кипящего до 170° (5 *мм*)

Найдено %: С 18,31; 18,23; Н 2,01; 2,03
$C_3H_4Cl_4O$. Вычислено %: С 18,20; Н 2,04

При проведении хлорирования 3,3-дихлорпропен-2-ола-1 в растворе хлороформа реакция сопровождается сильным выделением хлористого водорода. При этом получено лишь 21% продукта присоединения хлора (2,3,3,3-тетрахлорпропанола) и большое количество смеси высококипящих соединений.

Хлорирование 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1. Реакция проводилась, как описано ранее [1]. При разгонке продуктов хлорирования на эффективной колонке был выделен пентахлорид с выходом 62% с т. кип. 97—98° (5,5 *мм*); 81—82° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,5713.

При кипячении 36 *г* полученного пентахлорида с 200 *мл* метилового спирта в присутствии 1 *мл* соляной кислоты было получено 26 *г* (90% от теорет.) 2,3,3,3-тетрахлорпропанола-1 с т. пл. 38—39° (из петролейного эфира). Температура плавления смешанной пробы с тетрахлорпропанолом, полученным хлорированием 3,3-дихлорпропен-2-ола-1, 38—39°.

Таким образом, пентахлорид имеет строение $CCl_3CHClCH_2OCH_2Cl$.

Этот пентахлорид был получен также с 50%-ным выходом при действии параформа и хлористого водорода в хлороформе на 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1: т. кип. 91—92° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 1,5711; найдено *MR* 46,63; вычислено для $C_4H_5Cl_5O$ *MR* 46,65.

Найдено %: С 19,60; 19,57; Н 2,11; 2,01
$C_4H_5Cl_5O$. Вычислено %: С 19,50; Н 2,04

ВЫВОДЫ

1. Показано, что соединения типа $CCl_2 = CH(CH_2)_n X$ взаимодействуют с хлором в нейтральной среде с образованием смеси предельных по-

лихлоруглеводородов и хлористого водорода. При проведении указанной реакции в присутствии концентрированной соляной кислоты при 0—15° без освещения гладко идет присоединение хлора по двойной связи.

2. Найдено, что взаимодействие соединений строения $CCl_2 = CH(CH_2)_n X$, где X = H, Cl, COOH, CCl_3, и хлора течет по типу «сопряженного присоединения» только в среде концентрированных сильных минеральных кислот — серной и хлорной — с образованием (после гидролиза) α-хлоркарбоновых кислот. В фосфорной, а также в среде карбоновых кислот образуются нейтральные продукты хлорирования.

3. При действии хлора на 3,3,3-трихлорпропен в среде ледяной уксусной и концентрированной серной кислот получены ацетат 2,3,3,3-тетрахлорпропанола-1 и сульфат того же спирта соответственно; этим подтверждено, что трихлорметильная группа оказывает ориентирующее влияние, присущее электроноакцепторной группе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 233.
2. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 103, № 6, 1029 (1955).
3. А. И. Титов и Ф. Л. Макляев, ЖОХ, 24, 1860 (1954).
4. Ch. Ingold, Structure and mechanism in org. chem., N. Y., 1953.
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Фирстов, ДАН 78, 717 (1951); Изв. АН СССР, ОХН 1951, 505.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 81, № 2, 199 (1951).
7. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 40.
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 96, 87 (1954).
9. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, ДАН 100, № 1, 85 (1955).
10. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 258.
11. E. Ladd, M. Harvey, Ам. пат. 2613221; С. А. 47, 5422 (1953).
12. H. Prins, Rec. trav. chim. 72, 867 (1953).
13. C. Price, H. Marshall, J. Org. Chem. 8, 532 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. С. КОНДАКОВА

О ДЕЙСТВИИ ВОДЫ НА 3,4-БИС-(ХЛОРМЕТИЛ)-2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕН

В процессе изучения свойств 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена (I) мы столкнулись с необходимостью изучить его отношение к воде при относительно невысокой (70—80°) температуре.

Можно было полагать, что как аналог 2-тенилхлорида, легко изменяющегося под воздействием нуклеофильных агентов [1], соединение (I) даже в таких мягких условиях подвергнется гидролизу с образованием соединения или соединений с внутри- или межмолекулярным кислородным мостиком, а также производных со спиртовой функцией. Следует в связи с этим отметить, что Штейнкопф [2] получил нагреванием 3,4,5-трибромтенилбромида с водой в присутствии соды соответствующий бромированный дитиениловый эфир. Сюда относится также наблюдение Кэрнс и Мак-Кьюсик, касающееся образования этил-2-тенилового эфира при взаимодействии 2-тенилхлорида с водным спиртом.

Уже первые наши опыты показали, что даже при непродолжительном нагревании с водой бисхлорметилпроизводное (I) действительно претерпевает изменение. Внешне это проявляется в том, что вслед за плавлением (I) продукт постепенно начинает затвердевать. Из полученной таким путем массы удается в результате повторных перекристаллизаций выделить с изменяющимися от опыта к опыту выходами кристаллы с т. пл. 154—155°. Дальнейшее изучение этого вещества показало, что оно, как и было предположено, содержит кислород в эфирной форме, но по составу отвечает формуле $C_{15}H_{18}OS_2$ с нечетным числом атомов углерода. Этот результат можно было объяснить лишь таким образом, что возникновение веществ $C_{15}H_{18}OS_2$ в процессе взаимодействия (I) с водой связано с отщеплением одного атома углерода в виде формальдегида. Последний действительно содержится в фильтрате, полученном при отделении продукта взаимодействия (I) с водой.

Здесь уместно отметить, что подобного рода разрывы С — С-связи в условиях, близких к описываемым в настоящем сообщении, наблюдались ранее, например при гидролизе бромметильных и оксиметильных производных пиррола, Фишером и сотрудниками [3], а позднее Коруин и др. [4]; в результате этой реакции получаются с выделением формальдегида соответствующие дипиррилметаны. Однако наш случай расщепления углерод-углеродной связи отличается от перечисленных тем, что он происходит у β-углеродного атома, непосредственно не связанного с гетероатомом кольца.

Приведенные данные, относящиеся к составу и свойствам вещества с т. пл. 154—155°, позволяют, если при том учесть еще природу исходного соединения (I), приписать этому веществу строение (II).

(II)

Судя по формуле, это вещество представляет собой конденсированную систему, построенную из восьмичленного кислородсодержащего кольца и двух тиофеновых колец 3,4,6,7-бис-(2,5-диметил-3,4-тиено)оксациклооктан. Легкость, с которой образуется вещество с т. пл. 154—155°, может вызвать сомнение в правильности такого взгляда на его строение, тем более, что имеется возможность для внутримолекулярного замыкания (I) в соединение (III) с гидрированным фурановым циклом:

(III)

Однако дополнительные эксперименты, поставленные для проверки высказанной точки зрения, подтвердили правильность формулы (II). Именно, реакцией расщепления простых эфиров тионилхлоридом в присутствии $SnCl_4$, описанной одним из нас и Сморгонским [5], соединение (II) было превращено в дихлорпроизводное, которое оказалось идентичным с бис-(4-хлорметил-2,5-диметил-3-тиенил)метаном (IV), полученным нами хлорметилированием бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана (V) [6]. Бисхлорметильное производное (IV) при действии воды вновь дает циклический эфир (II). Эти реакции, в особенности последняя из них, идут с плохими выходами, так как параллельно происходят другие превращения, однако они дают возможность установить связь между перечисленными соединениями.

(II) $\underset{SOCl_2}{\rightleftarrows}^{H_2O}$ (IV) $\xleftarrow{ClCH_2OCH_3}$ (V)

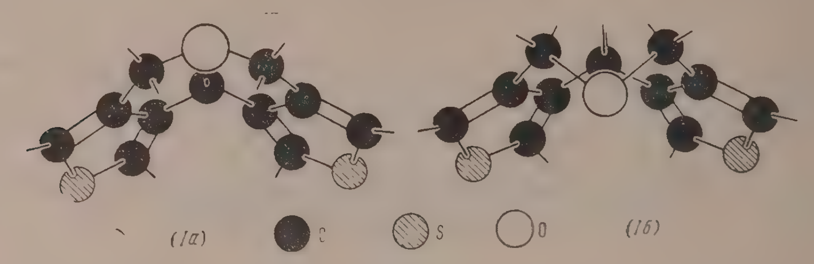
В пользу строения (II) для соединения с т. пл. 154—155° говорит также и его дипольный момент. Измерение последнего было выполнено в лаборатории Е. Н. Гурьяновой в Институте им. Л. Я. Карпова. Авторы считают своим приятным долгом выразить здесь Е. Н. Гурьяновой свою признательность за готовность взять на себя эту работу и ее осуществление.

Найденный дипольный момент (1,42 D) совпадает с вычисленной величиной, если принять, что молекула построена из двух связанных под

(I)

углом плоских групп с общим углеродным атомом (I) и что кислород,

замыкающий восьмичленное кольцо, находится в син-положении, как схематически показано на фиг. *Iа*, а не в анти-положении (фиг. 1 *б*). Для последней (*I б*) структуры вычисленный дипольный момент составляет 2,4—2,5 *D*.



Соединение (II) можно получить с небольшим выходом непосредственно из 2,5-диметилтиофена при хлорметилировании его в условиях, несколько отличающихся от описанных ранее [6], а именно, при замене концентрированной соляной кислоты, разбавленной (1 : 1). Проводя опыт в таких условиях наряду с соединением (II), можно выделить также в небольшом количестве еще одно вещество состава $C_9H_{12}O_2S$ с т. пл. 75—75,5°. Соединение это не содержит активного водорода и по всей видимости представляет собой продукт конденсации 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена с формальдегидом строения (VI).

$O—CH_2—O$; H_2C, CH_2; $H_3C—$, $—CH_3$; S (VI)

Эта точка зрения на строение соединения (VI) нуждается, однако, в экспериментальном подтверждении.

В свете изложенных данных представляло интерес изучить отношение к воде других 3,4-бис- (хлорметил)-2,5-диалкилтиофенов. Предпринятое нами в этом направлении исследование 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутил-(VII) и 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофена (VIII) нельзя считать законченным прежде всего по той причине, что продукты их превращения удается выделить лишь в незначительных количествах. Первое из этих двух хлорметильных производных образует при взаимодействии с водой циклический эфир, повидимому, строения (III) $R = —C(CH_3)_3$ с т. пл. 220°, который с тионилхлоридом (см. выше) дает исходный 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофен. Из этого факта и вытекает строение (III) для соединения с т. пл. 220°. Наряду с указанным эфиром образуется 3,4-бис-(оксиметил)-2,5-дитретбутилтиофен (IX), который оказался иден-

HOH_2C, CH_2OH; $(CH_3)_3C—$, $—C(CH_3)_3$; S (IX)

тичным с продуктом омыления соответствующего диацетоксипроизводного, полученного действием ацетата натрия на (VII). Из продукта взаимодействия 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофена с водой удалось

выделить лишь незначительное количество соединения с т. пл. 119°, по составу отвечающего формуле (III) ($R=C_2H_5$). Конденсированных систем типа (II) нам в числе продуктов реакции (VII) и (VIII) с водой обнаружить не удалось.

В данный момент еще не представляется возможности дать удовлетворительное объяснение этому удивительному отличию в поведении аналогичных систем (I), (VII) и (VIII) при взаимодействии их с водой. Мы надеемся, однако, позднее вернуться к этому вопросу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен. 6 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена с т. пл. 68—68,5° и 120 *мл* воды нагревались при размешивании на водяной бане (70—80°) в течение 1 *ч* 15 *мин*. Затем после часа выдержки при комнатной температуре твердый продукт реакции отфильтрован, измельчен и промыт небольшими количествами ацетона. Получено 2 *г* бесцветного вещества с т. пл. 153—155° (предварительно оплавляется). После перекристаллизации из ацетона вещество (длинные бесцветные иглы) расплавилось при 154—155,5°. Дальнейшая перекристаллизация из ацетона и гептана не изменила его температуры плавления.

Найдено %: C 64,55; 64,44; H 6,41; 6,47; S 22,87; 22,98
$C_{15}H_{18}OS_2$. Вычислено %: C 64,74; H 6,47; S 23,02

Найдено: *M* 263
Вычислено: *M* 278

Активного водорода вещество не содержит; оно не растворимо в воде, растворимо в спирте, бензоле, трудно растворимо в холодном гептане. Дипольный момент вещества с т. пл. 154—155° измерен в растворе бензола при 25° методом биений на установке Института им. Карпова. Результаты измерений сведены в таблицу.

Экстраполяция к бесконечному разбавлению производилась по методу Хедестранда. Дипольный момент вычислялся по формуле

$$\mu = 0{,}22\sqrt{P_\infty - P_E}.$$

P_E вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментальной величины рефракции тетраметилтиофена.

Таблица

c	*E*	*d*
0	2,2714	0,87269
0,023	2,2726	0,87293
0,051	2,2738	0,87322
0,093	2,2753	0,87369
0,117	2,2762	0,87387
0,149	2,2774	0,87428

$P_\infty = 124{,}1$
$\mu = 1{,}42$

Примечание. *c* — концентрация раствора, выраженная в молярных процентах; *E* — диэлектрическая постоянная раствора; *d* — плотность раствора; P_∞ — поляризация вещества при бесконечном разбавлении.

В водном фильтрате при помощи реакции Римини и др. [7] обнаружен формальдегид. Последний был выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона, который после перекристаллизации из спирта плавился при 163,5°. Смешанная проба его с заведомым образцом 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида расплавилась без депрессии.

Найдено %: N 26,54
$C_7H_6N_4O_4$. Вычислено %: N 26,66

2. Действие тионилхлорида на соединение с т. пл. 154—155°. К раствору 2,3 *г* продукта гидролиза в 30 *мл* сухого бензола добавлены 0,3 *г* тионилхлорида, 2 капли хлорного олова и смесь нагревалась на водяной бане

5 *ч*, после чего оставлена при комнатной температуре на ночь. Продукт реакции разлагался водой. Бензольный раствор отделен, промыт водой, 5%-ным раствором бикарбоната натрия (для лучшего разделения слоев добавлен эфир). После отгонки бензола в вакууме твердый остаток (1,9 *г*) промыт гептаном, затем дважды перекристаллизован из горячего гептана.

Температура плавления полученных кристаллов 171—172°. Смешанная проба их с веществом, полученным нами путем хлорметилирования бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана, расплавилась без депрессии

Найдено %: C 54,32; 54,34; H 5,73; 5,15
$C_{15}H_{18}Cl_2S_2$. Вычислено %: C 54,05; H 5,40

3. Действие воды на бис-(4-хлорметил-2,5-диметил-3-тиенил)метан. 2,6 *г* бис-(4-хлорметил-2,5-диметил-3-тиенил)метана и 120 *мл* воды нагревались при размешивании на водяной бане в течение 4 *ч* при 60—85°. По охлаждении твердый продукт отфильтрован и растворен в горячем гептане. После нескольких дней выдержки в холодильнике из гептанового раствора выделились кристаллы (0,9 *г*) с т. пл. 138—148°. После повторных кристаллизаций из ацетона температура плавления их оставалась в тех же пределах. Вещество вновь подвергнуто нагреванию с водой при температуре 90—95° в течение 8 *ч*, после чего продукт отфильтрован, перекристаллизован из ацетона; т. пл. 155°. При плавлении смешанной пробы последнего с веществом, полученным в результате действия воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен, депрессии не наблюдалось.

Найдено %: C 65,01; 65,21; H 6,48; 6,44; S 22,60; 22,50
$C_{15}H_{18}OS_2$. Вычислено %: C 64,71; H 6,47; S 23,02

4. Действие воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофен. Смесь 5 *г* 3,4-бис-(хлорметил-)2,5-третбутилтиофена и 70 *мл* воды нагревалась в течение 6 *ч* на водяной бане при температуре 80—90° и размешивании. Твердый продукт реакции растворен в бензоле, раствор промыт водой, бензол отогнан в вакууме. Остаток (4,4 *г* масла) растворен в горячем гептане. При стоянии раствора в холодильнике выделилось небольшое количество (0,2 *г*) кристаллов с т. пл. 141—143°, которые после перекристаллизации из смеси ацетона с водой расплавились при 162,5° (гликоль, см. ниже). От гептанового фильтрата отогнан гептан. Остаток нагревался с 80 *мл* воды и небольшим количеством ацетона при температуре 90° в течение 4 *ч*. По охлаждении твердое вещество отделено от воды, растворено в смеси ацетона и воды. При хранении этого раствора в холодильнике в течение нескольких дней выделились кристаллы (0,5 *г*); после перекристаллизации их из гептана они расплавились при 220—221°

Найдено %: C 70,41; 70,35; H 9,23; 9,39; S 13,12; 13,20
$C_{14}H_{22}OS$. Вычислено %: C 70,58; H 9,24; S 13,44

К ацетоно-водному фильтрату добавлена вода и смесь вновь нагревалась на водяной бане (90°) при размешивании в течение 6½ *ч*. Полученная полутвердая масса растворена в горячем гептане. Выделившиеся по охлаждении кристаллы (0,4 *г*) плавились при 167—169°. После повторной кристаллизации их из гептана т. пл. 166—167°

Найдено %: C 65,29; 65,34; H 9,22; 9,15; S 12,68; 12,95
$C_{14}H_{24}O_2S$. Вычислено %: C 65,62; H 9,37; S 12,50

Вещество оказалось идентичным с гликолем, полученным путем гидролиза 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-дитретбутилтиофена.

5. 3,4-Бис-(ацетоксиметил)-2,5-дитретбутилтиофен. 3 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофена растворены в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты и к раствору добавлено 1,8 *г* безводного уксуснокислого натрия.

Смесь нагревалась на водяной бане при 60—70° в течение 4½ *ч*. По охлаждении отфильтрован осадок; в фильтрате при стоянии выделилось 1,2 *г* кристаллов, т. пл. их 134—135°. При упаривании фильтрата выделено еще 1,2 *г* вещества с т. пл. 135° (оплавляется, при более низкой температуре). После повторной кристаллизации из гептана оно расплавилось при 135—135,5°.

Найдено %: C 63,50; 63,50; H 8,25; 8,04; S 9,43; 9,60
$C_{18}H_{28}O_4S$. Вычислено %: C 63,52; H 8,22; S 9,41

6. **Омыление 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-дитретбутилтиофена.** 2,3 *г* 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-дитретбутилтиофена прибавлены к спиртовому раствору алкоголята натрия, приготовленному из 0,04 *г* натрия в 10 *мл* абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 7 *ч* и оставлена на 2 дня. Образовавшийся осадок отфильтрован и промыт спиртом. Спирт из фильтрата отогнан. Остаток (1,4 *г*) перекристаллизован из гептана. Получено 0,5 *г* вещества с т. пл. 166—167°. Повторная кристаллизация из гептана не изменила его температуры плавления.

Найдено %: C 66,05; 66,13; H 9,42; 9,29; S 12,14; 11,96
$C_{14}C_{24}O_2S$. Вычислено %: C 65,62; H 9,37; S 12,50

7. **Действие тионилхлорида на вещество с т. пл. 219—220°, полученное при действии воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофен.** Смесь 0,6 *г* с т. пл. 219—220°, 10 *мл* сухого бензола, 0,3 *г* тионилхлорида и 1 капля $SnCl_4$ нагревалась на водяной бане в течение 3 *ч*. По охлаждении смесь вылита в воду, бензольный слой отделен, промыт 5%-ным раствором соды и водой. Остаток после отгонки бензола растворен в уксусной кислоте. Выделившиеся при хранении раствора в холодильнике кристаллы отфильтрованы, промыты гептаном и спиртом. После перекристаллизации из уксусной кислоты они расплавились при 85,5—86,5°. Смешанная проба их с 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофеном [6] расплавилась при той же температуре.

8. **Действие воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофен.** Смесь 6 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофена в 140 *мл* воды нагревалась при размешивании на водяной бане при 90—95° в течение 1 *ч* 20 *мин*. Вещество постепенно превращалось в красноватое масло; с последнего слит водный слой; масло растворено в горячем ацетоне. Выделившиеся из раствора при хранении в холодильнике кристаллы (0,3 *г*) расплавились при 119°; после перекристаллизации из гептана температура их не изменилась.

Найдено %: C 66,08; 66,33; H 7,70; 7,94; S 17,21; 17,45
$C_{10}H_{14}OS$. Вычислено %: C 66,00; H 7,70; S 17,60

9. **Действие формалина на 2,5-диметилтиофен в присутствии разбавленной соляной кислоты.** Смесь 5,6 *г* 2,5-диметилтиофена, 10 *мл* концентрированной соляной кислоты ($d=1,18$), 10 *мл* воды и 10 *мл* 37%-ного формалина нагревалась на водяной бане в течение часа при 75°. Смесь сначала приняла голубой цвет, затем позеленела и под конец побурела. После выдержки смеси при комнатной температуре в течение нескольких часов выделившийся осадок отделен, промыт водой и растворен в бензоле. Бензольный раствор промыт водой, раствором соды. Бензол отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 130—150° (7—8 *мм*); 1,5 *г*
Фр. II, т. кип. 150—210° (7—8 *мм*); 2,6 *г*

Смолообразный остаток в колбе (1,6 *г*) далее не исследовался.

Фракция I растворена в горячем гептане. Из гептанового раствора при хранении в холодильнике выделились кристаллы. Последние весили 0,6 *г*, не

содержали галоида и расплавились при 71—72°. После двукратной перекристаллизации из гептана т. пл. 75—75,5°

Найдено %: C 58,67; 58,58; H 6,30; 6,15; S 17,43; 17,51
$C_9H_{12}O_2S$. Вычислено %; C 58,69; H 6,52; S 17,40

Вещество не содержит активного водорода; на воздухе оно возгоняется при комнатной температуре.

Найдено: *M* 181; 179
Вычислено: *M* 184

Фракция II растворена в горячем гептане. Выделившиеся при охлаждении из гептанового раствора кристаллы (0,9 *г*) плавились при 92—120°. После повторных кристаллизаций из гептана вещество имело т. пл. 154—155°. Смешанная проба его с веществом, полученным при действии воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен, расплавилась без депрессии.

ВЫВОДЫ

1. При действии воды на 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен образуется конденсированная система строения (II) 3,4,6,7-бис-(2,5-диметил-3,4-тиено)-оксациклооктан.

2. Строение упомянутого соединения подтверждено его синтезом из бис-(2,5-диметил-3-тиенил)метана, результатом расщепления вещества (II) тионилхлоридом и данными измерения его дипольного момента.

3. В числе продуктов гидролиза 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-дитретбутилтиофена и 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диэтилтиофена соединений, аналогичных (II), обнаружить не удалось.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Cairns, B. C. McKusick, J. Org. Chem. 15, 790 (1950).
2. W. Steinkopf, Ann. 513, 293 (1934).
3. H. Fischer, P. Halbig, Ann. 447, 123 (1926); H. Fischer, C. Nenitzescu, Ann. 443, 113 (1925).
4. A. H. Corwin, W. A. Bailey Jr., P. Viohl, J. Am. Chem. Soc. 64, 1267 (1942).
5. Я. Л. Гольдфарб и Л. М. Сморгонский, Изв. АН СССР, ОХН 1936, 66.
6. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 495.
7. Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937, стр. 53.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и Г. М. СЕГАЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 14. КОНДЕНСАЦИЯ 1-α-АЦЕТОКСИВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

Как уже было отмечено нами ранее [1], 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексен (I) при конденсации с различными диенофилами дает с хорошим выходом аддукты, из которых после омыления легко могут быть получены полициклические соединения с α-кетогруппой в цикле. Характерной особенностью диена (I) оказалась его способность образовывать при реакции с метилакрилатом смесь стереоизомерных аддуктов (II) и (III), являющихся эпимерами по водороду при C_9, омыление которых приводит к изомерным 4-кетодекалин-1-карбоновым кислотам (IV) и (V) с транс-конфигурацией циклов. Это обстоятельство побудило нас подробно изучить зависимость пространственной направленности такой диеновой реакции от температуры с целью дальнейшего исследования стереохимии изомерных декалин-1-карбоновых кислот. Оказалось, что при конденсации диена (I) с метилакрилатом соотношение образующихся изомерных аддуктов (II) и (III) зависит от температуры, но характер этой зависимости совершенно иной, чем в случае 1-винил-Δ^1-циклогексена [2].

CH_3COO (I) + $CH_2=CHCOOCH_3$ → CH_3COO–…–$COOCH_3$ (II) + CH_3COO–…–$COOCH_3$ (III)

(II) —KOH→ (IV) COOH, т. пл. 156°; (III) —KOH→ (V) COOH

(IV) ⇄ (CH_2N_2 / KOH) (VI) $COOCH_3$, т. пл. 68°

(V) —CH_2N_2→ (VII) $COOCH_3$, т. пл. 92°

Для выделения индивидуальных изомеров мы воспользовались омылением жидкой смеси аддуктов (II) и (III) 20%-ным раствором едкого кали, в результате чего путем кристаллизации была получена транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновая кислота (IV) с т. пл. 156°, а из жидкого остатка после этерификации диазометаном легко выделена изомерная транс-син-кетокислота (V) в виде ее эфира (VII) с т. пл. 92°. Транс-анти-

кислота (IV) при обработке диазометаном дает отвечающий ей эфир (VI) с т. пл. 68°, количественно омыляющийся в исходную кислоту. Однако попытки получить чистую транс-син-кетокислоту (V) путем омыления ее эфира (VII) не увенчались успехом, так как при этом происходит ее частичная изомеризация с образованием трудно разделяющейся смеси кислот.

Пользуясь этим методом, подробно описанным в экспериментальной части, нам удалось показать, что, несмотря па возможность частичной изомеризации син-аддукта (III) в процессе омыления, количество образующегося анти-изомера (II) уменьшается с повышением температуры конденсации и соотношение изомеров можно видеть из таблицы.

Таблица

Температура конденсации в °С	Время конденсации	Общий выход аддукта в %	Количество изомеров в %	
			кетокислота (IV)	кетоэфир (VII)
20	65 дней	24	62	6
80	20 час.	57	46	22
100	15 час.	80	43	23
180	6 час.	65	37	24

Полученные данные показывают, что при конденсации 1-α-ацетоксивинил- Δ^1-циклогексена с метилакрилатом, в отличие от 1-винил-Δ^1-циклогексена, основным продуктом диенового синтеза является анти-изомер (II), легко выделяющийся в виде транс-антикетокислоты (IV). Однако его количество заметно уменьшается с повышением температуры, тогда как выход син-изомера (III), выделяемого в виде транс-син-кетоэфира (VII), повышается в несколько раз, достигая при 180° 24%. Транс-анти-кетоэфир (VI) термически очень устойчив и после нагревания до 250° в течение 2 *ч* практически количественно возвращается без изменения; в противоположность ему транс-син-изомер (VII) в этих условиях сильно изомеризуется, превращаясь более чем на 50% в неразделяющуюся смесь изомерных кетоэфиров.

Пространственное строение изомерных аддуктов было легко доказано путем восстановления кетоэфиров (VI) и (VII) по Клемменсену. Оказалось, что транс-анти-кетоэфир (VI) при этом с хорошим выходом дает полученную нами ранее [2] транс-анти-декалин-1-карбоновую кислоту (VIII) с т. пл. 88°, дающую амид с т. пл. 223° [3]. Аналогичное восстановление транс-син-кетоэфира (VII) приводит к новой изомерной транс-син-декалин-1-карбоновой кислоте (IX) с т. пл. 126—127°, амид которой плавится при 192—193°.

Для подтверждения конфигурации транс-син-кислоты (IX) она была превращена по реакции Шмидта в известный транс-син-декалил-1-амин (X), из которого получены ацетамид с т. пл. 128—130° и бензамид с т. пл. 110—111°, совпавшие с описанными в литературе. Эти данные показывают, что щелочное омыление энолацетатной группы в эпимерных аддук-

тах (II) и (III) приводит исключительно к соединениям транс-декалинового ряда, благодаря чему становится особенно интересным использование 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) в различных диеновых конденсациях.

Тот факт, что в результате диеновой реакции 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с метилакрилатом основным продуктом является анти-изомер (II), может быть объяснен стерическим и электростатическим влиянием имеющейся в молекуле диена (I) электроотрицательной энолацетатной группы. Вследствие этого затрудняется взаимное пространственное ориентирование компонентов по схеме «а» и создаются благоприятные условия ориентирования по схеме «б» (против правила «накопления ненасыщенности») с образованием анти-изомера (II).

CH_3COO — $COOCH_3$ (III) ← „а" — CH_3COO, CH_3OOC ; CH_3COO, $COOCH_3$ — „б" → CH_3COO — $COOCH_3$ (II)

С повышением температуры конденсации возрастает возможность соударения молекул и по схеме «а», приводящего к образованию син-изомера (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена с метилакрилатом

а) Раствор 28 *г* 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) [1] и 13,8 *г* метилакрилата в 60 *мл* абсолютного бензола кипятили в присутствии небольшого количества пирогаллола в течение 20 *ч*, затем растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 12,5 *г* исходного диена (I) и 23,2 *г* жидкой смеси аддуктов (II) и (III) с т. кип. 130—132,5° (2*мм*); n_D^{20} 1,4910. Выход аддукта 57,4%.

Найдено %: С 66,34; 66,33; Н 8,00; 8,04
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,24; Н 7,99

б) Аналогичным образом после кипячения раствора 8 *г* диена (I) и 4 *г* метилакрилата в 15 *мл* абсолютного толуола в течение 15 *ч* и перегонки продукта в вакууме получено 9,4 *г* (выход 80%) смеси аддуктов (II) и (III) с т. кип. 133—135° (2 *мм*); n_D^{20}1,4910; d_4^{20}1,1050.

в) Смесь 10 *г* диена (I), 5 *г* метилакрилата и 15 *мл* абсолютного бензола нагревали в стальной ампуле при 175—180° в течение 6 *ч*. После перегонки в вакууме получено 10,3 *г* смеси аддуктов (II) и (III) с т. кип. 133—135° (2 *мм*). Выход 65%.

г) Раствор 10 *г* диена (I) и 5 *г* метилакрилата в 15 *мл* бензола оставлен при 20° на 65 дней и после перегонки выделено 6,4 *г* исходного диена (I) и 3,65 *г* жидкого аддукта с т. кип. 135—137° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4920. Выход составляет 24%, считая на взятой диен и 69% на вошедший в реакцию.

Выделение транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (IV) и метилового эфира транс-син-изомера (VII)

23,2 *г* смеси аддуктов (II) и (III), полученной при конденсации 1-α-ацетоксивинил-^{1}-циклогексена с метилакрилатом при 80°, кипятили 3 *ч* с раствором 46 *г* едкого кали в 200 *мл* воды, подкисляли соляной кислотой и полутвердый продукт извлекали эфиром. После отгонки эфира остаток обрабатывали 25 *мл* смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) и таким образом получали 7 *г* кристаллической транс-антикетокислоты (IV) с т. пл. 152—154°. Из маточного раствора при стоянии в течение ночи выделено

еще 0,15 *г* той же кислоты с т. пл. 149—151°. Кристаллизация из смеси эфира с петролейным эфиром дает чистую транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновую кислоту (IV) с постоянной т. пл. 155—156°.

Найдено %: C 67,42; 67,59; H 8,20; 8,18
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21

Полученный из нее амид после двукратной кристаллизации из спирта имеет т. пл. 201—202°.

Остаток после выделения транс-анти-кислоты (IV) обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и жидкий продукт растворяли в 15 *мл* петролейного эфира. После стояния в течение ночи получено 2,65 *г* метилового эфира транс-син-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (VII) с т. пл. 87—89°. Путем частичной отгонки растворителя выделено еще 0,65 *г* этого же эфира с т. пл. 85—87°. Кристаллизация из петролейного эфира дает чистый транс-син-эфир (VII) с т. пл. 91—92°

Найдено %: C 68,72; 68,77; H 8,65; 8,71
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,54; H 8,63

Попытка омыления эфира (VII) путем кипячения с 20%-ным раствором едкого кали дала смесь изомерных кислот, из которой обработкой диазометаном удается выделить только ~ 60% исходного транс-син-кетоэфира (VII).

Полученный обычным путем семикарбазон кетоэфира (VII) имеет т. пл. 222—223° (из метанола)

Найдено %: N 15,58; 15,57
$C_{13}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: N 15,72

С целью дополнительного получения кристаллических изомеров жидкий остаток после выделения эфира (VII) был снова омылен 20%-ным раствором едкого натра и затем повторена описанная выше методика обработки. В результате этого дополнительно получено 1,1 *г* транс-анти-кетокислоты (IV) и 1,15 *г* транс-син-кетоэфира (VII).

Аналогичным методом выделялись изомеры и из смесей аддуктов (II) и (III), образующихся при других температурных условиях конденсации. Так, из 3,65 *г* аддукта, полученного при 20°, выделено 1,75 *г* транс-анти-кетокислоты (IV) и 0,18 *г* транс-син-кетоэфира (VII), тогда как из 8 *г* аддукта, полученного при 180°, количества этих изомеров составляют 2,35 *г* и 1,6 *г* соответственно.

Метиловый эфир транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновой кислоты (VI)

Раствор 2 *г* транс-анти-кетокислоты (IV) в эфире был обработан избытком эфирного раствора диазометана и после отгонки растворителя получено 1,9 *г* транс-антикетоэфира (VI) с т. пл. 66—68°. Кристаллизация из петролейного эфира не изменяет температуры плавления (67—68°).

Найдено %: C 68,73; 68,74; H 8,69; 8,53
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,54; H 8,63

Омыление этого эфира кипячением с 20%-ным раствором едкого кали количественно дает исходную транс-анти-кетокислоту (IV). Полученный обычным путем семикарбазон из транс-анти-кетоэфира (VI) имеет после кристаллизации из метанола т. пл. 225—226° и дает депрессию с семикарбазоном транс-син-кетоэфира (VII) (205—211°)

Найдено %: N 15,96; 16,08
$C_{13}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: N 15,72

Транс-анти-декалин-1-карбоновая кислота (VIII)

Смесь 0,35 *г* транс-анти-кетоэфира (VI), 2 *г* амальгамированного цинка и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятили в течение 5 *ч*. Полученный при охлаждении кристаллический продукт был отфильтрован и при этом выделено 0,25 *г* транс-анти-кислоты (VII) с т. пл. 85—87°, которая после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 87—88° и не дает депрессии с заведомым образцом [2]. Амид этой кислоты имеет т. пл. 222—223° и также не дает депрессии с известным образцом [3].

Транс-син-декалин-1-карбоновая кислота (IX)

Аналогичным восстановлением из 3 *г* транс-синкетоэфира (VII) получено 1,5 *г* транс-син-кислоты (IX), которая после двукратной кристаллизации из смеси петролейного эфира с эфиром имеет постоянную т. пл. 126—127° и дает депрессию с описанной ранее [2] цис-син-декалин-1-карбоновой кислотой (98—105°)

Найдено %: C 72,12; 79,29; H 9,74; 9,79
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,49; H 9,95

Полученный из нее амид после кристаллизации из спирта плавится при 192—193°

Найдено %: C 72,67; 72,88; H 10,45; 10,63
$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: C 72,76; H 10,56

Транс-син-декалил-1-амин (X) и его производные

К раствору 1 *г* транс-син-декалин-1-карбоновой кислоты (IX) в 28 *мл* сухого хлороформа прибавляли 11 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь нагревали до 40° и при интенсивном перемешивании постепенно добавляли небольшими порциями 0,8 *г* азида натрия. После нагревания в течение часа при 50° смесь выливали в 30 *мл* холодной воды, водный слой отделяли, экстрагировали эфиром и насыщали твердым едким натром. Выделившийся амин экстрагировали эфиром, сушили поташом и эфир отгоняли. Получено 0,65 *г* транс-синдекалил-1-амина, который без дальнейшей очистки употреблен на получение его производных.

Обычным методом, путем кипячения в бензольном растворе с уксусным ангидридом, из 0,35 *г* амина получено 0,35 *г* транс-син-декалил-1-ацетамида, который после кристаллизации из смеси петролейного эфира с эфиром (2 : 1) имеет т. пл. 129—130°, совпадающую с описанной в литературе [4]

Найдено %; N 7,10; 7,23
$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,17

Из 0,3 *г* амина обычным путем получено 0,3 *г* транс-син-декалил-1-бензамида, плавящегося после кристаллизации из петролейного эфира при 110—111°, что отвечает литературным данным [4]

Найдено %: N 5,61; 5,65
$C_{17}H_{23}ON$. Вычислено %: N 5,44

Термическое превращение изомерных эфиров 4-кетодекалин-1-карбоновых кислот (VI) и (VII)

а) 1 *г* транс-анти-кетоэфира (VI) нагревали 2 *ч* при 250°, и продукт перегоняли в вакууме. Получено 0,9 *г* жидкого продукта, который сразу затвердевает, имеет т. пл. 66—68° и не дает депрессии с исходным кетоэфиром (VI).

б) 0,6 *г* транс-син-кетоэфира (VII) нагревали 2 *ч* при 240—250° и тем-

ный продукт кристаллизовали из петролейного эфира. Получено 0,25 *г* исходного кетоэфира (VII) с т. пл. 90—92° и 0,3 *г* жидкой смеси кетоэфиров, не разделяющихся путем кристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 1-α-ацетоксивинил- Δ^1-циклогексена (I) с метилакрилатом и установлена зависимость соотношения образующихся при этом эпимерных аддуктов (II) и (III) от температуры. Показано, что в мягких условиях реакции, в отличие от конденсации 1-винил- Δ^1-циклогексена, основным продуктом является анти-изомер (II), количество которого уменьшается с повышением температуры при одновременном возрастании выхода изомерного син-аддукта (III).

2. Путем щелочного омыления аддуктов (II) и (III) выделены изомерные транс-анти-4-кетодекалин-1-карбоновая кислота (IV) и транс-син-кетоэфир (VII), пространственное строение которых доказано их восстановлением, по Клемменсену, в известные изомерные кислоты транс-декалинового ряда (VIII) и (IX).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль, ДАН 104, № 5 (1955).
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 559.
3. W. Dauben, R. Tweit, Ch. Mannerskantz, J. Am. Chem. Soc. 76, 4420 (1954).
4. W. Hückel, Ann. 533, 1 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

И. Н. НАЗАРОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 176. СИНТЕЗ β-КАРБОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ, ОТВЕЧАЮЩИХ ИМ ХЛОРАНГИДРИДОВ И АМИДОВ

Гидролиз β-цианэтиловых эфиров предельных спиртов и гликолей до соответствующих β-карбоксиэтиловых эфиров можно гладко осуществить нагреванием с концентрированной соляной кислотой [1]. В то же время, β-цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов при попытках кислого гидролиза в различных условиях (взаимодействие с концентрированной соляной кислотой при температурах от 20 до 100° как без растворителя, так и в присутствии эфира или ледяной уксусной кислоты) полностью осмоляются. Щелочной гидролиз β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов в водном растворе или метиловом спирте ведет к получению ожидаемых кислот, но с низкими выходами. При проведении щелочного гидролиза в 50%-ном водном метиловом спирте происходит перецианэтилирование и образуется β-метоксипропионовая кислота. Имея в своем распоряжении удобный метод превращения β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов в соответствующие β-карбометоксиэтиловые эфиры [2], мы решили провести омыление последних с целью получения нужных нам β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов. Оказалось, что β-карбометоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов гладко подвергаются омылению метанольным раствором едкого натра при комнатной температуре и при этом с высокими выходами образуются соответствующие β-карбоксиэтиловые эфиры:

$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2CN)C\equiv CH \xrightarrow{CH_3OH} \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2COOCH_3)C\equiv CH \underset{CH_2N_2}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2COOH)C\equiv CH$$

Полученные таким путем β-карбоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов сведены в табл. 1. Анализы и определение молекулярного веса (титрованием) β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов приведены в табл. 2.

β-Карбоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов при реакции с диазометаном почти количественно превращаются обратно в исходные β-карбометоксиэтиловые эфиры.

Действием хлористого тионила при температуре 60° описанные выше β-карбоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов превращаются с выходом выше 90% в соответствующие хлорангидриды, которые при обработке аммиаком или аминами в эфирном растворе дают почти с теоретическим выходом соответствующие амиды:

$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2COOH)C\equiv CH \xrightarrow{SOCl_2} \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2COCl)C\equiv CH \xrightarrow{HN(R'')-R'''} \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(OCH_2CH_2CON(R'')R''')C\equiv CH$$

Таблица 1

№ соединения	$\begin{matrix} & OCH_2CH_2COOH \\ R & \vert \\ & \rangle C\ C{\equiv}CH \\ R' & \end{matrix}$ R	R′	Выход в %	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
I	C_2H_5	H	84	117—118(3,5)	1,4451	1,0292	40,35	40,26
II	n-C_3H_7	H	84	134—136(6)	1,4460	1,0076	44,99	44,87
III	i-C_3H_7	H	86	129—130(6)	1,4453	1,0065	44,91	44,87
IV	CH_3	CH_3	90	108—110(3,5)	1,4419	1,0263	40,21	40,26
V	C_2H_5	CH_3	87	118—120(4)	1,4470	1,0144	44,91	44,87
VI	n-C_3H_7	CH_3	94	128—130(4,5)	1,4460	0,9939	49,37	49,49
VII	n-C_6H_{13}	CH_3	90	155—157(4)	1,4517	0,9572	63,66	63,35
VIII	n-C_8H_{17}	CH_3	84	185—187(5)	1,4523	0,9376	73,12	72,59
IX	C_2H_5	C_2H_5	93	131—133(5)	1,4487	1,0006	49,29	49,49
X	n-C_3H_7	n-C_3H_7	81	144—146(4,5)	1,4503	0,9752	58,45	58,73
XI	i-C_3H_7	i-C_3H_7	79	144—146(5)	1,4505	0,9944	57,79	58,73
XII	$(CH_2)_4$		83	142—144(5)	1,4725	1,0751	47,44	47,29
XIII	$(CH_2)_5$		92	155—156(4,5) т. пл. 46—47°*	1,4775	1,0676	51,92	51,91
XIV	$CH_2\langle{CH_2CH_2—}{CH_2CH(CH_3)—}$		76	153—155(4)	1,4660	1,0460	55,65	56,53
XV	$C_6H_4\langle{—CH_2—}{—CH_2—CH_2—}$		85	194—95(5)	1,5005	—	—	—
XVI	$O\langle{CH_2CH_2—}{C(CH_3)_2—CH_2—}$		82	174—176(4,5) т.пл. 72—73,5**	—	—	—	—

* Из петролейного эфира.
** Из циклогексана.

Взаимодействие тионилхлорида с β-карбоксиэтиловыми эфирами ацетиленовых спиртов в присутствии пиридина, по ранее описанной методике [3], приводит к получению в качестве главных продуктов ангидридов этих кислот:

$$\rangle C(OCH_2CH_2COOH)C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{пиридин}]{SOCl_2} \left[\rangle C(OCH_2CH_2CO)C{\equiv}CH\right]_2O$$

При гидролизе β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов щелочной перекисью водорода [4] также получаются соответствующие амиды

$$\rangle C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{щелочь}]{H_2O_2} \rangle C(OCH_2CH_2CONH_2)C{\equiv}CH$$

Но эта реакция проходит недостаточно гладко и амиды получаются в виде густых масел, трудно поддающихся очистке.

Полученные хлорангидриды и амиды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов представлены в табл. 3—5 (нумерация соединений сохранена так же, как и для исходных кислот, исключая нумерацию замещенных амидов и анилидов).

Таблица 2

№ соединения	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Мол. вес найдено	Мол. вес вычислено
I	61,30 61,35	7,95 7,77	61,54	7,69	160,8 160	156
II					168 172,2	170
III					170 172,7	170
IV	60,93 70,78	7,94 7,84	61,54	7,69	157 158,2	156
V					172,1 172,8	170
VI					185 184,7	184
VII					233,7 229,4	226
VIII					255,9 259	254
IX					185,8 183,2	184
X					215,5 212,7	212
XI					213,9 217	212
XII	65,43 65,49	7,73 7,71	65,93	7,68	184,1 184,1	182
XIII	67,23 67,21	8,37 8,31	67,34	8,16	192,2 192,1	196
XIV					214,7 216,7	210
XV	71,96 71,84	9,00 8,86	72,0	8,80	260,4 261	250
XVI	63,21 63,14	8,05 8,07	63,71	8,00	230,7 232,5	226

Мы синтезировали амиды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов (табл. 4 и 5) с целью испытания их физиологической активности, в частности, в связи с изысканием новых снотворных препаратов, поскольку в литературе в последнее время появились данные о снотворном действии некоторых ацетиленовых спиртов и их производных [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Омыление описанных ранее [2] β-карбометоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов, а также превращение полученных при этом кислот в хлорангидриды и амиды проводилось во всех случаях по аналогичной методике, как описывается ниже на примере β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола.

Омыление β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола

17 *г* β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола [т. кип. 83—84° при (12 *мм*)] [2] прилиты к раствору 25 *г* едкого натра в 25 *мл*

воды и 475 *мл* метилового спирта. После тщательного перемешивания смесь оставлена на 20 *ч* при комнатной температуре. Затем для нейтрализации щелочи через смесь в течение 1,5 *ч* пропускался ток углекислоты, выпавший осадок отфильтрован и фильтрат упарен досуха в вакууме. Остаток вместе с осадком на фильтре растворен в воде, водный раствор экстрагирован эфиром, подкислен (по конго) соляной кислотой, насыщен хлористым натрием, органическая кислота трижды экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и разогнана в вакууме. Получено 14 *г* β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV); т. кип. 108—110° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4419; d_4^{20} 1,0263; найдено *MR* 40,21; вычислено *MR* 40,26; найдено *M* 157, 158,2 (титрованием); вычислено *M* 156.

Найдено %: C 60,93; 60,78; H 7,94; 7,84
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,54; H 7,69

Подобным образом получились β-карбоксиэтиловые эфиры других ацетиленовых спиртов, приведенные в табл. 1.

Щелочной гидролиз β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола

а) Смесь 10 *г* β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола [т. кип. 96—97° (18 *мм*)] [6], 15 *г* едкого кали и 100 *мл* воды перемешивалась при 50—60° в течение 15 *ч*. Охлажденная смесь подкислялась соляной кислотой, кислый раствор насыщался хлористым натрием и трижды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились сульфатом магния и продукт разгонялся в вакууме. Получено 2,1 *г* β-карбоксиэтилового эфира (IV) с т. кип. 104—107° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4406.

б) Смесь 10 *г* β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, 12 *г* едкого кали, 50 *мл* метанола и 50 *мл* воды кипятилась в течение 20 *ч*. Метиловый спирт отогнан в вакууме; водный остаток подкислен соляной кислотой, насыщен хлористым натрием и трижды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки высушены сульфатом магния и продукт разогнан в вакууме. Получено 4,5 *г* β-метоксипропионовой кислоты с т. кип. 96—97° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4208.

в) Смесь 10 *г* β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, 8 *г* едкого кали и 100 *мл* метилового спирта кипятилась в течение 35 *ч*. Щелочь нейтрализована соляной кислотой, метанол отогнан, остаток подкислен соляной кислотой и трижды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки высушены сульфатом магния и продукт разогнан в вакууме. Получено 3,1 *г* β-карбоксиэтилового эфира (IV) с т. кип. 112—115° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4397.

Реакция β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) с диазометаном

К эфирному раствору диазометана, приготовленному из 5 *г* N-нитрозометилмочевины в присутствии 15 *мл* 40%-ного водного раствора едкого кали в 50 *мл* эфира, постепенно при 5° прибавлено 5,2 *г* β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) [т. кип. 116—118° (6 *мм*)]. Эфирный слой отделен, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 5,6 *г* β-карбометоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола с т. кип. 85—87° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4296.

Получение хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола

Смесь 26,5 *г* β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) [т. кип. 108—110° (3,5 *мм*)] и 21 *мл* тионилхлорида нагревалась в круглодонной колбе с обратным холодильником при 50—60° в течение 1,5—2 *ч* и затем разгонялась в вакууме. Получено 28,2 *г* хлорангидрида

Таблица 3

Хлорангидриды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OCH_2CH_2COCl \\ R \diagdown \quad | \\ \qquad\; \rangle CC \equiv CH \\ R' \diagup \end{array}$$

Исходная кислота	Хлорангидриды					
	выход в %	т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*	
					найдено	вычислено
I	94	65—67(3,5)	1,4471	1,0632	43,73	43,97
II	96	88—90(8)	1,4509	1,0560	47,91	48,59
III	96	72—74(4)	1,4476	1,0397	48,37	48,59
IV	95	85—87(24)	1,4432	1,0510	43,94	43,97
V	98	75—77(6)	1,4479	1,0355	48,59	48,59
VI	99	85—87(6)	1,4493	1,0271	52,79	53,20
VII	97	122—124(6)	1,4531	0,9868	66,84	67,06
VIII	92	147—149(4)	1,4551	0,9606	76,73	76,30
IX	97	80—82(5)	1,4508	1,0347	52,54	53,20
X	97	98—100(3,5)	1,4546	1,0058	62,00	62,44
XI	94	95—97(4)	1,4630	1,0226	61,95	62,44
XII	95	91—93(4)	1,4753	1,1101	50,75	51,00
XIII	97	112—114(6)	1,4800	1,0896	55,79	55,62
XIV	94	109—111(3,5)	1,4764	1,0748	60,06	60,24
XV	89	152—154(4)	1,5010	1,0916	72,33	71,90
XVI	94	127—129(5)	1,4782	1,1215	61,70	61,88

с т. кип. 85—87° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4432; d_4^{20} 1,0510; найдено *MR* 43,94; вычислено *MR* 43,97.

Аналогичным путем были получены хлорангидриды β-карбоксиэтиловых эфиров других ацетиленовых спиртов, указанные в табл. 3.

Реакция β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола с тионилхлоридом в присутствии пиридина

а) К охлажденному раствору 3,12 *г* (0,02 *мол*) β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола и 1,6 *г* (0,02 *мол*) пиридина в 10 *мл* абсолютного эфира небольшими порциями при —5° и перемешивании прибавлен раствор 2,4 *г* (0,02 *мол*) тионилхлорида в 10 *мл* абсолютного эфира. Смесь оставлена на час при комнатной температуре, эфир отогнан и продукт разогнан в вакууме. Получен 1 *г* хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) с т. кип. 85—86° (24 *мм*) и 2,1 *г* соответствующего ангидрида с т. кип. 155—157° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4518; d_4^{20} 1,0361; найдено *MR* 76,52; вычислено *MR* 75,91

Найдено %: С 64,45; 64,37; Н 7,52; 7,48
$C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено %: С 65,30; Н 7,48

б) Смесь 3,12 *г* (0,02 *мол*) β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола, 1,6 *г* (0,02 *мол*) пиридина и 2,4 *г* (0,02 *мол*) тионилхлорида в 20 *мл* абсолютного эфира оставлена при комнатной температуре на 18 *ч*. Получено 2,8 *г* соответствующего ангидрида с т. кип. 155—157° при 3,5 *мм*.

Получение амида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с глицериновым затвором, капельной воронкой и газоотводной трубкой, доходящей почти до дна колбы, помещено 50 *мл* сухого эфира. Эфир насыщен при

перемешивании и охлаждении ледяной водой газообразным аммиаком, после чего при перемешивании и непрерывном пропускании аммиака при 0° прибавлен раствор 7 *г* хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 30 *мл* сухого эфира в течение 1,5 *ч*. Реакционная масса затем перемешивалась при комнатной температуре в течение еще 1,5 *ч*, выпавший хлористый аммоний отфильтрован, промыт на фильтре эфиром, эфирные растворы объединены и эфир отогнан в небольшом вакууме. Остаток растворен в абсолютном эфире и переосажден петролейным эфиром. Получено 6,25 *г* амида с т. пл. 51—52,5°

Найдено %: N 9,15; 9,17; C 61,47; 61,59; H 8,37; 8,50
$C_8H_{13}NO_2$. Вычислено %: N 9,03; C 61,93 H 8,38

По этому методу получались и все другие амиды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

Незамещенные амиды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов $\overset{R}{\underset{R'}{>}}C(OCH_2CH_2NH_2)C\equiv CH$

Исходная кислота	Амиды					т. пл. в °C
	выход в %	т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	найдено N в %	вычислено N в %	
I	98	147—149(4)	1,4711	8,67 8,45	9,03	—
II	99	158—161(4)	1,4661	7,97 8,10	8,28	—
IV	100	—	—	9,15 9,17	9,03	51—52,5*
V	98	153—154(6)	1,4710	8,70 8,99	8,28	—
VI	100	154—156(4)	1,4680	7,62 7,51	7,65	—
VII	98	179—181(4)	—	6,17 6,15	6,22	—
IX	98	153—156(4)	1,4703	7,91 8,10	7,65	—
X	100	169—172(5)	1,4699	6,26 6,45	6,63	—
XII	100	—	—	7,94 7,80	7,74	57—58*
XIII	100	—	—	7,59 7,50	7,18	71—72**
XV	99	—	—	5,39 5,37	5,62	75,5—77***
XVI	99	194—196(4)	—	6,55 6,64	6,62	—

* Из эфира высаживанием петролейным эфиром.
** Из циклогексана.
*** Из смеси изооктана и бензола.

Получение N-метиламида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (XVII)

В трехгорлую колбу помещено 25 *мл* метилового спирта, содержащего 3,2 *г* (0,1 *мол*) метиламина. К этому раствору при перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 2 *ч* прибавлено 8,7 *г* (0,05 *мол*) хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 30 *мл* сухого эфира. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 *ч*, хлоргидрат метиламина отфильтрован и промыт на фильтре эфиром. Эфир и метанол удалены в небольшом вакууме, а остаток разогнан в вакууме. Получено 8,4 *г* N-метиламида (XVII) с т. кип. 133—137° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,0002

Найдено %: N 8,09; 8,12
$C_9H_{15}NO_2$. Вычислено %: N 8,28

Таким образом получен N-метиламид (XXI) (табл. 5).

Получение N,N-диметиламида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (XVIII)

В раствор 5 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 50 *мл* сухого эфира при охлаждении ледяной водой и перемешивании пропущено 4,5 *г* (0,1 *мол*) газообразного диметиламина в течение 2 *ч*. Реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 *ч*, хлоргидрат диметиламина отфильтрован и промыт эфиром. После отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 5,1 *г* N,N-диметиламида (XVIII) с т. кип. 117—121° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9863

Найдено %: N 7,75; 7,83
$C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 7,65

Получение N,N-диэтиламида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (XIX)

К раствору 5 *г* (0,07 *мол*) диэтиламина в 25 *мл* сухого эфира при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавлен раствор 5 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 25 *мл* сухого эфира в течение 1,5 *ч*. После этого смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 *ч*. Хлоргидрат диэтиламина отфильтрован, промыт эфиром и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 5,9 *г* N,N-диэтиламида (XIX) с т. кип. 127—131° (5 *мм*); $^{20}_D$ 1,4575; d_4^{20} 0,9584

Найдено %: N 6,90; 6,69
$C_{12}H_{21}NO_2$. Вычислено %: N 6,63

Получение пиперидида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (XX)

К раствору 5,5 *г* (0,065 *мол*) пиперидина в 25 *мл* сухого эфира, охлажденному ледяной водой, при перемешивании прибавлен раствор 5 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 25 *мл* сухого эфира в течение 2 *ч*. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа. Хлоргидрат пиперидина отфильтрован, промыт эфиром и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 6,3 *г* пиперидида (XX) с т. кип. 154—157° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4870

Найдено %: N 6,55; 6,59
$C_{13}H_{21}NO_2$. Вычислено %: N 6,28

Таблица 5

Замещенные амиды и анилиды β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\! \underset{|}{\overset{OCH_2CH_2CON<^{R''}_{R'''}}{C}}C \equiv CH$$

№ соединения	R	R'	R''	R'''	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Т. пл. в °C	n_D^{20}	Найдено N в %	Вычислено N в %
XVII	CH_3	CH_3	CH_3	H	99	133—137 (5)	—	1,4622	8,09; 8,12	8,28
XVIII	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	97	117—121 (5)	—	1,4630	7,75; 7,83	7,65
XIX	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	97	127—131 (5)	—	1,4575	6,90; 6,69	6,63
XX	CH_3	CH_3	$(CH_2)_5$		98	154—157 (5)	—	1,4870	6,55; 6,59	6,28
XXI	$(CH_2)_5$		CH_3	H	98	170—173 (5)	—	1,4914	6,22; 6,53	6,70
XXII	CH_3	CH_3	C_6H_5	H	96	—	87—88*	—	6,42; 6,64	6,06
XXIII	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	H	97	—	54—55*	—	5,92; 5,89	5,71
XXIV	$(CH_2)_5$		C_6H_5	H	98	—	74,5—76*	—	5,43; 5,33	5,16
XXV	C_2H_5	H	C_6H_5	H	100**	—	—	—	—	—
XXVI	$C_6H_{10}(CH_2—)(CH_2—CH_2—)$		C_6H_5	H	100**	—	—	—	—	—
XXVII	$O(CH_2CH_2—)(C(CH_3)_2CH_2—)$		C_6H_5	H	100**	—	—	—	—	—

* Из смеси изооктана и бензола.
** Не перегоняется и очень трудно кристаллизуется.

Получение анилида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (XXII)

Раствор 5 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) в 25 *мл* сухого эфира прибавлен в течение часа к раствору 6 *г* (0,064 *мол*) анилина в 25 *мл* сухого эфира при охлаждении ледяной водой и перемешивании. После этого смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2,5 *ч*, хлоргидрат анилина отфильтрован и промыт эфиром, эфир отогнан в небольшом вакууме. Получено 6,4 *г* анилида (XXII) с т. пл. 87—88° (из смеси изооктана и бензола)

Найдено %: N 6,42; 6,64
$C_{14}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 6,06

Аналогично синтезированы и все другие анилиды, описанные в этой работе (табл. 5).

Гидролиз β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов щелочной перекисью водорода

а) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещено 200 *мл* 5%-ной перекиси водорода и 1,5 *г* едкого кали. К энергично перемешиваемой смеси прибавлено 13,5 *г* β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола [т. кип. 96—97° (18 *мм*)] [6] с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°. После прибавления всего β-цианэтилового эфира реакционная масса перемешивалась при 45—50° в течение 3 *ч*, причем раствор стал совершенно прозрачным. Раствор насыщен поташом и экстрагирован этилацетатом. Раствор продукта в этилацетате высушен сульфатом магния, этилацетат отогнан в вакууме водоструйного насоса при температуре не выше 40°. Продукт растворен в абсолютном эфире и высажен петролейным эфиром. Получено 13,4 *г* амида β-карбоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV) с т. пл. 49,0—51°.

б) Аналогично из 10 *г* β-цианэтилового эфира 1-этинилциклогексанола [т. кип. 92—95° (3 *мм*)] [7], 250 *мл* 5%-ной перекиси водорода и 2 *г* едкого кали получено 9,8 *г* амида-карбоксиэтилового эфира 1-этинилциклогексанола (XIII) с т. пл. 68—71° (из циклогексана).

ВЫВОДЫ

1. При кислом гидролизе β-цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов почти полностью осмоляются, а при щелочном гидролизе получаются ожидаемые β-карбоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов, но с небольшими выходами (30—40%).

2. β-Карбоксиэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов гладко и с высокими выходами (76—94%) получаются при омылении легко доступных β-карбометоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов при помощи водно-метанольного раствора едкого натра при комнатной температуре.

3. Для испытания физиологической активности, в частности снотворного действия, синтезирован ряд амидов β-карбоксиэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов действием аммиака или аминов на соответствующие хлорангидриды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Christian Jr., R. Hixon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1333 (1948).
2. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 827.
3. R. Dahlbom, N. E. Willman, Acta chem. scand. **8**, № 10, 1952 (1954).
4. И. Губен, Методы органической химии т. 4, кн. 1, Госхимиздат, 1949, стр. 55.
5. D. Papa, F. J. Villiani, H. F. Ginsberg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4446 (1954).
6. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ **24**, 187 (1954).
7. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ, **25**, 504 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и А. М. ХОМУТОВ

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β-БУТОКСИЭТИЛВИНИЛСУЛЬФИДА

Синтез полимеров, содержащих серу, представляет известный интерес. Так, например, указывается, что введение сульфонных групп повышает бензостойкость полимеров [1], а присутствие сульфидной серы улучшает диэлектрические свойства [2] и вызывает появление термоплавкости [3]. Сравнительно мало изученным источником для получения серусодержащих полимеров являются винилалкилсульфиды. В патентах [3] сообщалось, что винилэтилсульфид, а также различные виниларилсульфиды могут давать полимеры под влиянием как света и перекисей, так и катализаторов типа Фриделя-Крафтса, сернистого ангидрида и др. Однако в обзоре Шилдкнехта [4] с полным основанием отмечалось, что условия полимеризации этого класса веществ еще практически не были найдены. Позже двумя из авторов настоящей работы было показано, что винилэтилсульфид и β-бутоксиэтилвинилсульфид медленно полимеризуются под влиянием света и кислорода воздуха [5, 6], а β-бутоксиэтилвинилсульфид дает сравнительно высокий выход полимера при нагревании с 2,2′-азо-бис нитрилом изомасляной кислоты [5]. Что же касается реакций совместной полимеризации, то рекомендовалось применять перекись бензоила для сополимеризации винилалкилсульфидов с акрилонитрилом [7], а также — для сополимеризации мономерных пар метилвинилсульфид — метилакрилат и метилвинилсульфид — стирол [8]. Выход сополимеров с акрилонитрилом не указан, а при сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом процесс сознательно прерывался при глубине превращения 10—20%.

Сопоставляя эти разрозненные сведения с данными о поведении винилалкилсульфидов в других реакциях присоединения [6, 9, 10], можно сделать вывод, что несмотря на значительную нуклеофильность своей двойной связи, винилалкилсульфиды более реакционноспособны по отношению к свободным радикалам и менее активны по отношению к ионам, чем их кислородные аналоги — простые виниловые эфиры. Поэтому и было предпринято более систематическое исследование свободно-радикальных реакций полимеризации винилалкилсульфидов.

В настоящей работе изучены реакции полимеризации и сополимеризации β-бутоксиэтилвинилсульфида, который синтезировался, исходя из винилбутилсульфида по ранее разработанному методу [5, 11]

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + H_2S \rightarrow CH_2SH - CH_2OC_4H_9 + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CHSCH_2CH_2OC_4H_9$$

В качестве второго компонента для сополимеризации был взят метилметакрилат, ранее изучавшийся в этой реакции с рядом простых виниловых эфиров [12, 13].

Применялись два инициатора — перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Уже при реакции собственно полимеризации β-бутоксиэтилвинилсульфида было установлено, что перекись бензоила является значительно менее активным инициатором, чем динитрил, что сказалось не только на выходе полимера, но и на величине его молекулярного веса (табл. 1). В присутствии динитрила получены несколько более высоко-

молекулярные полимеры с выходами значительно бóльшими, чем в тех же условиях дают простые виниловые эфиры. Полимеры имеют консистенцию вязких, лишь слегка текучих жидкостей, растворимы в большинстве органических растворителей, за исключением низших спиртов. В свежеочищенном виде полимеры не имеют запаха. При длительном хранении в присутствии воздуха появляется слабый запах исходного меркаптана.

Таблица 1

Полимеризация β-бутоксиэтилвинилсульфида (температура реакции 60°, концентрация инициатора 0,2%)

Инициатор	Время нагревания в часах	Выход полимера в %	Мол. вес полимера*
Перекись бензоила	80	11,6	2000—2500
Динитрил азоизомасляной кислоты	24	42,0	—
	48	48—50	—
	96	65—68	~10 000

* Определялся криоскопически.

Опыты по совместной полимеризации β-бутоксиэтилвинилсульфида с метилметакрилатом проводились также при 60° в присутствии 0,2% инициатора. При больших концентрациях инициатора (табл. 2) или более высоких температурах (табл. 3) выход сополимера значительно снижается.

Графически выходы сополимеров для различных по составу мономерных смесей в присутствии обоих применявшихся инициаторов приводятся на фиг. 1. Динитрил как более активный инициатор позволяет получать сополимеры с выходом до 80—90%.

Таблица 2

Влияние концентрации Bz_2O_2 на выход сополимеров метилметакрилата (M_1) и β-бутоксиэтилвинилсульфида (M_2) (эквимолекулярные соотношения, 96 *ч* при 60°, общий вес 10 *г*)

Концентрация Bz_2O_2 в %	Выход сополимера (в % к весу мономеров)	Состав сополимера: S найдено в %	Состав сополимера: мол. доля M_2 в %
0,1	35,6	9,69	35,6
0,2	29,7	10,03	38,7
1,0	24,7	10,11	39,0

Таблица 3

Влияние температуры на совместную полимеризацию β-бутоксиэтилвинилсульфида с метилметакрилатом ($M_1:M_2$ в мол. %: 61,5; 38,5: динитрила 0,2%; общий вес 5 *г*)

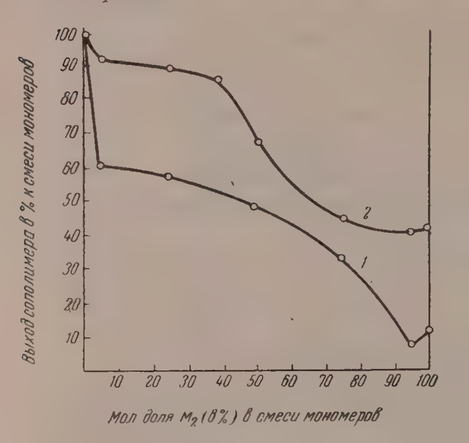
Условия полимеризации: температура в °C	Условия полимеризации: время в часах	Выход сополимера в % к весу мономеров	Состав сополимера: S найдено в %	Состав сополимера: мол. доля M_2 в %
40	100	84,4	9,3	35,2
60	24	85,2	8,9	32,6
90*	40	45,6	8,2	30,3

* Полимер пожелтел.

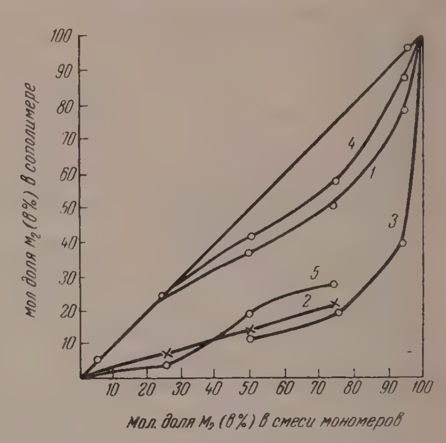
На фиг. 2 состав полученных сополимеров (в зависимости от состава мономерной смеси) сопоставлен с ранее опубликованными данными двух авторов этой работы для сополимеров метилметакрилата с простыми виниловыми эфирами [12, 13]. Соответственно своей большей реакционноспособности по отношению к свободным радикалам другого мономера тиовиниловый эфир вовлекается в сополимер в значительно большей степени, чем винилалкиловые эфиры.

Выход сополимеров β-бутоксиэтилвинилсульфида падает при переходе от смесей мономеров с большим содержанием метилметакрилата к смесям, содержащим его в меньших количествах. Одновременно растет молярная доля сернистых звеньев в сополимере. Наиболее вероятным механизмом для начала полимерной цепи является, очевидно, образование свободного радикала на основе метилметакрилата $RCH_2-\overset{|}{C}\begin{smallmatrix}CH_3\\ COOCH_3\end{smallmatrix}$,

где R — радикал-инициатор, с последующим вовлечением молекул тиовинилового эфира и метилметакрилата *. Из табл. 4 видно, что сополимер, образующийся на ранних стадиях процесса, несколько обогащен метилметакрилатом, хотя затем быстро устанавливается стационарный состав.



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Выход сополимеров метилметакрилата (M_1) и β-бутоксиэтилвинилсульфида (M_2), полученных:

1 — с Bz_2O_2 (80 *ч* при 60°); *2* — с динитрилом (24 *ч* при 60°)

Фиг. 2. Состав сополимеров метилметакрилата (M_1) и тиовиниловых или виниловых эфиров (M_2):

1 — Bz_2O_2, M_2–$CH_2 = CHSCH_2CH_2OC_4H_9$; *2* — Bz_2O_2, M_2–$CH_2 = CHOC_2H_5$; *3* — Bz_2O_2, M_2–$CH_2 = CHOC_4H_9$-*t*
4 — динитрил, M_2–$CH_2 = CHSCH_2CH_2OC_4H_9$; *5* — динитрил, M_2– $CH_2 = CHOC_4H_9$-*t*

Полученные сополимеры обладают различными физическими свойствами — от твердых, хрупких до вязких, липких (с большим содержанием серы), переходя через твердые, пластичные. Сополимеры растворимы в большинстве органических растворителей, кроме низших спиртов. В отличие от полиметилметакрилата сополимеры, имеющие в составе свыше 5 мол. % звеньев тиовинилового эфира, легко растворяются в серном эфире и смеси бутанола с винилбутиловым эфиром. Вязкости сополимеров в зависимости от их состава и способа получения приведены на фиг. 3.

Таблица 4

Выходы и состав сополимеров, полученных из эквимолекулярной смеси M_1 и M_2
(температура реакции 60°; Bz_2O_2=0,2%; общий вес 5,0 *г*)

Время в часах	Выход сополимера в % к весу мономеров	Мол. доля M_2 в сополимере в %
2	10,2	35,0
4	18,6	35,0
8	24,4	37,5
30	42,0	37,5
54	45,6	37,5
80	47,6	37,5
96	50,6	37,5

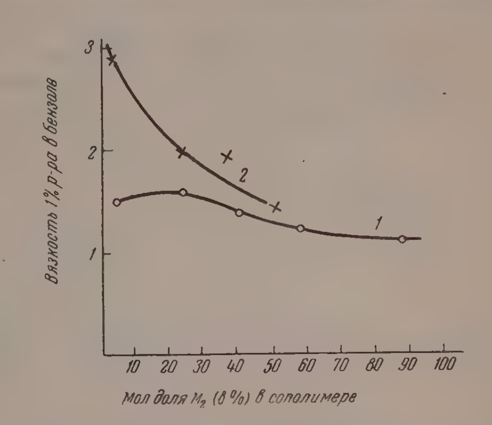
Контроль за ходом процесса полимеризации и совместной полимеризации легко осуществлялся путем титрования не вошедшего в реакцию тиовинилового эфира ранее предложенным ацидометрическим методом [5], основанным на реакции:

$$RSCH = CH_2 + HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow RSHgCl + HCl + CH_3CH(OC_2H_5)_2.$$

* Обратный порядок, конечно, не исключается полностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Исходные вещества применялись свежеперегнанные. Перекись бензоила дважды переосаждалась метанолом из хлороформа, а технический динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывался из метанола. Реакция проводилась в запаянных ампулах объемом в 15—20 *мл*, помещенных в водяной термостат с температурой 60±1°. Общий вес суммы мономеров составлял в большинстве опытов 5 *г*. Сополимеры растворялись в минимальном количестве бензола (10—20 *мл*) и осаждались 150—160 *мл* сухого метанола. Переосаждение производилось дважды, после чего полимеры высушивались в вакууме при 60°. Для определения непрореагировавшего тиовинилового эфира измерялся общий объем растворителей после переосаждения и промывки сополимера. К части этого объема (10—20 *мл*) добавлялся избыток 20%-ного раствора сулемы в этаноле. Через 48 *ч* выделившаяся кислота титровалась стандартным раствором едкого натра. Результаты предварительных опытов па искусственных смесях, приведенные в табл. 5, показывают, что в этих условиях определению тиовинилового эфира не мешает присутствие бензола и метилметакрилата.



Фиг. 3. Вязкость сополимеров β-бутоксиэтилвинилсульфида и метилметакрилата, полученных: *1* — с динитрилом; *2* — с Bz_2O_2

Таблица 5

Количественное определение β-бутоксиэтилвинилсульфида в присутствии метанола, бензола, метилметакрилата (м.м.а.)

(Добавлено 3,5 *мл* 20%-ного $HgCl_2$ в этаноле)

Взято				Время реакции в часах	Найдено титрованием т.в.э. в %
т.в.э.* в *г*	метанола в *мл*	бензола в *мл*	м.м.а.** в *мл*		
0,2215	—	—	—	20	100,0
0,2201	—	—	—	20	100,4
0,1880	20	—	—	20	100,0
0,2134	20	—	—	20	99,9
0,2162	15	5	—	20	99,4
0,2396	15	5	—	20	100,4
0,2342	14	5	1	20	95,7
0,2242	14	5	1	20	97,9
0,2015	14	5	1	48	100,2
0,2175	14	5	1	48	99,5

* т.в.э. — тиовиниловый эфир,
** м.м.а. — метилметакрилат.

Для примера приводим баланс продуктов в одном из опытов. Взято M_1 — 1,92 *г*; M_2 — 3,08 *г* (1 : 1); полимеризация 80 *ч* при 60° (инициатор Bz_2O_2). Получено сополимера 2,38 *г* (47,6%).

Найдено %: С 59,70; 59,76; Н 9,08; 9,01; S 9,70; 9,76
Вычислено мол. % M_2 в сополимере 37,3%
Найдено титрованием M_2 1,77 *г* (не вошедшего в полимеризацию)
Всего найдено M_2 (с учетом вошедшего в полимеризацию) 2,96 (или 97,2% от взятого)

* В экспериментальной части принимала участие Л. В. Цымбал.

В табл. 6 и 7 приведены данные о консистенции, выходе и анализе сополимеров, полученных при сополимеризации в присутствии Bz_2O_2 и динитрила, а в табл. 8 — растворимость некоторых сополимеров в смесях винилбутилового эфира с бутанолом.

Таблица 6

Сополимеризация в присутствии 0,2% Bz_2O_2 (80 *ч* при 60°)

Мол. доля в исходной смеси в %		Выход сополимера (в % к весу мономеров)	Консистенция очищенного сополимера	Состав сополимера*	
M_1	M_2			S найдено в %	мол. доля M_2 в %
100	—	99,6	Твердый, хрупкий	—	—
95	5	60,6		1,68; 1,61	4,7
75	25	56,8	Твердый, пластичный	6,72; 6,66	23,3
50	50	47,6		9,70; 9,76	37,3
25	75	32,7		12,40; 12,39	50,5
5	95	7,4	Жидкий, вязкий	16,56; 16,38	78,5
—	100	11,6		19,78; 19,85	100

* Анализ на С и Н не приводится, так как взятые мономеры имеют практически одинаковое содержание С.

Таблица 7

Сополимеризация в присутствии 0,2% динитрила (24 *ч* при 60°)

Мол. доля в исходной смеси в %		Выход сополимера в % к весу мономеров	Консистенция очищенного полимера	Состав сополимера	
M_1	M_2			S найдено в %	мол. доля M_2 в %
100	—	98,0	Твердый, хрупкий	—	—
95	5	91,2		2,42; 2,48	5,3
75	25	87,6	Твердый, пластичный	6,76; 6,57	23,9
61,5	38,5	85,2		8,98; 8,83	34,4
50	50	67,0		10,47; 10,52	40,8
25	75	44,0		13,82; 13,60	57,8
5	95	41,0	Жидкий, вязкий	18,51; 18,34	88,0
—	100	42,0		19,78; 19,85	100

Таблица 8

Растворимость сополимеров

Состав полимеров и сополимеров в мол. %		Навеска сополимера в *г*	Количество бутанола в *мл*	Количество винил-н. бутилового эфира в *мл*	Характеристика растворов
M_1	M_2				
100	—	0,20	15	28,0	Осадок 0,2 *г*
94,7	5,3	0,20	15	32,6	» 0,2 *г*
76,1	23,9	0,20	10	6,9	Прозрачный раствор
65,6	34,4	0,20	10	5,58	То же
59,2	40,8	0,20	10	2,9	» »
-	100	0,20	10	—	» »

ВЫВОДЫ

1. Показано, что β-бутоксиэтилвинилсульфид при свободно-радикальной полимеризации и сополимеризации проявляет большую реакционную способность, чем простые виниловые эфиры.

2. Показано, что динитрил азоизомасляной кислоты является в изученных реакциях более активным инициатором, чем перекись бензоила. В присутствии динитрила получены полимеры β-бутоксиэтилвинилсульфиды с выходом до 65—68% и сополимеры с метилметакрилатом (выход до 70—90%).

**Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР**

Поступило
9. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Mighten, Ам. пат. 2472672, 7/VI 1949; C. A. **43**, 7266 (1949).
2. A. Hippel, L. G. Wesson, Ind. Eng. Chem. **38**, 1121 (1946); Wingfoot corp., Англ. пат. 562269, 26/VII, 1944; C. A. **40**, 492 (1926).
3. W. Reppe, H. Ufer, E. Kuhn, I. G. Farbenind, Ам. пат. 2125629 2/VIII 1938; C. A. **32**, 7615 (1938).
4. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y. 1952, стр. 635.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 517
6. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. М. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 526.
7. W. Conrad, C. Best, Ам. пат. 2605256, 29/VII 1952; C. A. **46**, 10688 (1952).
8. C. Price, J. Zompfler, J. Am. Chem. Soc. **72**, 14 (1950).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 154.
10. W. Parham, J. Gordon, J. Swallen, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1824 (1952).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 292.
12. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 484.
13. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 924.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА, М. М. ЗВЕРОВ и Г. И. ПЛОТНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

Характерной особенностью простых виниловых эфиров является их склонность к реакциям, протекающим по ионному механизму. Однако исследования последних лет показали, что эти соединения могут быть вовлекаемы или сами вступать и в реакции, инициируемые реагентами, способными распадаться на свободные радикалы. Примером таких превращений могут служить реакции полимеризации и сополимеризации простых виниловых эфиров под влиянием 2,2-азо-бис-нитрила изомасляной кислоты [1], реакции присоединения меркаптанов к виниловым эфирам против правила Марковникова [2] и взаимодействия винилалкиловых эфиров с перекисью бензоила [3, 4]. Новым примером реакции, протекающей по свободно радикальному механизму, является присоединение четыреххлористого углерода к простым виниловым эфирам в присутствии перекиси бензоила. Эта реакция позволяет также изучать направленность присоединения радикала CCl_3 и атома хлора, получающихся из четыреххлористого углерода [5].

В литературе [6—8] имеются данные о том, что винилэтиловый и винилбутиловый эфиры взаимодействуют с четыреххлористым углеродом под влиянием перекиси бензоила с образованием тетрахлорпропилэтилового и тетрахлорпропилбутилового эфиров. Подробного обследования условий этого взаимодействия авторы не производили, вследствие чего вопрос о возможности образования полимерных продуктов при этой реакции оставался неясным. Кроме того, в литературе совершенно не имеется сведений об отношении виниларилевых эфиров к четыреххлористому углероду под влиянием перекиси бензоила и возможной полимеризации их в этих условиях.

Полимеризация винилфенилового эфира под влиянием азо-бис-нитрила изомасляной кислоты, изучавшаяся нами ранее [1], показала, что в определенных условиях возможно образование теломерных продуктов типа:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OC_6H_5}{CH}-(CH_2-\underset{\displaystyle OC_6H_5}{CH})_n-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_3$$

На основании этого можно было ожидать, что и при реакции винилфенилового эфира с четыреххлористым углеродом под влиянием перекиси бензоила возможно образование низкомолекулярных продуктов по схеме:

$$CH_2=CH-OR+CCl_4\rightarrow \underset{(I)}{CCl_3-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{CH}-(CH_2-\underset{\displaystyle OR}{CH})_n-Cl} \qquad (1)$$

Подобное взаимодействие имеет место между винилацетатом и четыреххлористым углеродом и описано в патенте [9].

Предлагаемое сообщение посвящено обследованию условий взаимодействия винилфенилового, винилбутилового и винилэтилового эфиров с четыреххлористым углеродом под влиянием перекиси бензоила и изучению некоторых свойств полученных продуктов. Опыты показали, что винилфениловый и винилалкиловые эфиры в зависимости от условий могут реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием как продуктов эквимолекулярного присоединения

$$CH_2 = CH - OR + CCl_4 \rightarrow \underset{(II)}{CCl_3 - CH_2 - CHCl - OR} \qquad (2)$$

(где $R = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$) так и полимерных продуктов по уравнению (1). Варьирование условий реакции (температура, количество катализатора, отношение исходных продуктов и порядок их смешения, проведение реакции в колбе с мешалкой и в запаянных ампулах) дало возможность найти оптимальные условия для образования продуктов эквимолекулярного присоединения или полимерных продуктов. Продукты эквимолекулярного присоединения (II) с хорошими выходами получаются при отношениях винилового эфира и CCl_4, равных 1 : 4 и 1 : 2. В этом случае реакцию лучше проводить в колбе с мешалкой, прибавляя по каплям виниловый эфир к CCl_4. С увеличением количества винилового эфира выход тетрахлорпропилового эфира уменьшается, а количество полимерного продукта — возрастает.

Полученные 1,1,1,3-тетрахлорпропилфениловый и 1,1,1,3-тетрахлоралкиловые эфиры по своей природе представляют собой замещенные α-хлорэфиры, свойства которых нами изучались ранее [10], поэтому строение их доказывалось также гидролитическим расщеплением, проведенным в различных условиях. Процесс такого расщепления протекает, вероятно, следующим образом:

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OR + H_2O \rightarrow (CCl_3 - CH_2 - CHO) + ROH + HCl \qquad (3)$$

$$(CCl_3 - CH_2 - CHO) \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + HCl \qquad (4)$$

Опыты показали, что разграничить стадии (3) и (4) гидролиза тетрахлорпропиловых эфиров невозможно, ввиду неустойчивости трихлорпропионового альдегида, поэтому количественное образование фенола и дихлоракролеина, наблюдавшееся при кипячении тетрахлорпропилфенилового эфира с водою в течение часа, повидимому, соответствует стадии выделения двух молекул хлористого водорода из одной молекулы тетрахлорэфира.

При нагревании тетрахлорпропилфенилового эфира до 100° со щелочью отщепление хлористого водорода может протекать глубже до выделения хлорацетилена, так как при вскрытии ампулы наблюдался легкий взрыв, а гидролизат показывал положительную реакцию на ацетилен. В гидролизатах, полученных в разных условиях, количественно определялся хлористый водород, фенол и дихлоракролеин. Хлористый водород определялся титрованием 0,1 N щелочью, фенол в виде трибромфенола — весовым путем и дихлоракролеин характеризовался в виде семикарбазона. Подвижность α-хлора в тетрахлорпропиловых эфирах была показана замещением его на алкоксигруппу и выделением диэтилового ацеталя 1,1,1-трихлорпропионового альдегида (III) (уравнение 5):

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_2H_5 + C_2H_5OH \rightarrow CCl_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2 + HCl \qquad (5)$$

Строение полученного ацеталя было доказано гидролизом и характеристикой дихлоракролеина (уравнение 6):

$$CCl_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + 2C_2H_5OH + HCl \qquad (6)$$

Полимерные продукты присоединения виниловых эфиров к CCl_4, выход которых повышается с увеличением винилового эфира в исходной смеси, представляют собою прозрачные, бесцветные или слабо окрашенные полимеры, вязкие в случае винилалкиловых и твердые — в случае винил-

фенилового эфира; исследование их состава показало, что в полученных полимерных продуктах на одну молекулу четыреххлористого углерода приходится 4—5 молекул в случае винилфенилового эфира и 41 молекула мономера — для винилбутилового эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: винилфениловый, винилэтиловый и винилбутиловый эфиры были очищены по способу, разработанному в лаборатории виниловых соединений [11] и имели следующие константы: винилфениловый эфир: т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5223; d_4^{20} 0,9770; винилэтиловый эфир — т. кип. 36—36,5°; n_D^{20}1,3780; d_4^{20}0,7530; винилбутиловый эфир — т. кип. 93—94°; n_D^{20}1,4030; d_4^{20} 0,7790. Четыреххлористый углерод перегонялся, промывался 4 раза водой и после сушки над хлористым кальцием подвергался окончательной перегонке (т. кип. его 76—76,5°). Перекись бензоила была очищена переосаждением из раствора в хлороформе метиловым спиртом и высушена в вакуум-эксикаторе до постоянного веса [12].

Таблица 1

Взаимодействие простых виниловых эфиров (в.э.) с четыреххлористым углеродом

№ по пор.	Молекулярное отношение исходного в.э. к CCl_4	Температура опыта (max) в °C	Получено: тетрахлорэфира в % от теорет.	Получено: полимерного продукта в % к исходной смеси	Взятый эфир
1	1 : 4	75	95,3	2,0	Винилфениловый
2	1 : 3	85	88,5	5,5	
3	1 : 2	95	80,1	7,7	
4	1 : 1	115	69,4	23,6	
5	4 : 1	110	0,0	56,8	
6*	4 : 1	90	0,0	58,3	
7	6 : 1	120	0,0	42,0	
8	1 : 4	100	81,2	5,6	Винилбутиловый
9	1 : 2	95	75,4	8,4	
10*	1 : 1	70	55,1	15,8	
11	4 : 1	97	13,7	67,0	
12**	6 : 1	70	—	45,4	
13					
14	1 : 4	75	78,6	1,2	Винилэтиловый
15	1 : 2	90	84,2	2,2	
16	1 : 1	124	72,3	4,2	
17*	4 : 1	65	8,0	53,3	
18*	6 : 1	65	2,4	63,5	

* Опыт проводился в запаянной ампуле.

** Полимерный продукт получен в ампуле и выделен переосаждением, без предварительной отгонки жидких продуктов.

Взаимодействие винилфенилового эфира с CCl_4 при исходных отношениях 1 : 4

Синтез 1,1,1,3-тетрахлорпропилфенилового эфира (II). В двугорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, была помещена смесь, состоящая из 61,4 *г* (0,4 *мол*) четыреххлористого углерода, 12 *г* (0,1 *мол*) винилфенилового эфира и 1,1 *г* (0,0045 *мол*) перекиси бензоила. При перемешивании смесь нагревалась до 70—75°. Обычно при этой температуре начиналась реакция, продолжавшаяся в течение 2 *ч*. После охлаждения смеси и отгонки избытка четыреххлористого углерода была собрана фракция с т. кип. 145—145,5° (9 *мм*) в количестве 26,2 *г* и полимерный остаток — 1,5 *г*. Собранная фракция представляла собой продукт со следующими константами: т. кип. 145—145,5° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5432; d_4^{20} 1,3976; найдено *MR* 61,82; вычислено для $C_9H_8OCl_4$3F' *MR* 61,27.

Найдено %: C 39,49; 39,61; H 3,10; 2,94; Cl 50,95; 51,08
$C_9H_8OCl_4$. Вычислено %: C 39,45; H 2,94; Cl 51,76

Найдено: *M* 252,1; 258,0
$C_9H_8OCl_4$. Вычислено: *M* 273,98

Выделенный продукт представлял собой тетрахлорпропилфениловый эфир, выход его 95,3% от теоретического.

Результаты опытов по взаимодействию винилфенилового эфира с CCl_4, взятых в различных отношениях, представлены в табл. 1.

Выделение и характеристика полимерного остатка. После отгонки не вошедшего в реакцию винилфенилового эфира и тетрахлорпропилфенилового эфира в колбе остался густой прозрачный оранжевого цвета, не перегоняющийся при 3 *мм* остаток. При нагревании остатка до 125° он разлагался с выделением HCl и образованием смолистого продукта. При обработке остатка водяным паром, до полного удаления из него следов фенола, винилфенилового эфира и хлористого водорода, он был высушен и анализирован.

Найдено %: C 62,45; 62,23; H 4,54; 4,49; Cl 23,33; 23,26
$C_{33}H_{32}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 62,54; H 5,09; Cl 22,37
Найдено: *M* 619,3; 628,0
Вычислено: *M* 634,4

Остаток растворим в серном эфире, метаноле, бензоле и не растворим в бензине.

Взаимодействие винилбутилового эфира с четыреххлористым углеродом под влиянием перекиси бензоила

В описанных выше условиях (или в запаянных ампулах, нагреваемых до 70°) был проведен ряд опытов (см. табл. 1) по взаимодействию винилбутилового эфира с CCl_4. В зависимости от состава исходной смеси реагентов был получен с различными выходами тетрахлорпропилбутиловый эфир и полимерный остаток. Константы выделенного тетрахлорпропилбутилового эфира: т. кип. 96,5—98,5° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4695; d_D^{20} 1,2585; найдено *MR* 56,26; вычислено для $C_7H_{12}OCl_4$, *MR* 55,64. Литературные данные: т. кип. 51—52° (0,23 *мм*); n_D^{20} 1,4706; d_D^{20} 1,2610 [7].

Остаток после отгонки тетрахлорпропилбутилового эфира представлял собой светложелтый, вязкий, прозрачный полимерный продукт, растворимый в эфире и других органических растворителях, кроме метилового спирта. Он был очищен двукратным переосаждением из раствора в серном эфире — метиловым спиртом и высушен в эксикаторе при 35° и 20 *мм*.

Бесцветный вязкий полимерный продукт имел следующий состав:

Найдено %: C 69,68; 69,54; H 11,68; 11,68; Cl 3,35; 3,22
Для вещества (I) при $n = 40$ вычислено %: C 69,63; H 11,64; Cl 3,32

Взаимодействие винилэтилового эфира с четыреххлористым углеродом

В описанных выше условиях (в колбе в запаянных ампулах) изучалось взаимодействие винилэтилового эфира с CCl_4, в результате которого был получен тетрахлорпропилэтиловый эфир и полимерный остаток (см. табл. 1). Константы выделенного тетрахлорпропилэтилового эфира: т. кип. 72,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,3472; найдено *MR* 46, 79; вычислено *MR* 46, 40. По литературным данным т. кип. 79—80° (11 *мм*), n_D^{20} 1,4695 [7].

Найдено %: C 26,29; 26,29; H 3,43; 3,41
$C_5H_8OCl_4$. Вычислено %: C 26,58; H 3,57

Найдено: *M* 212,0; 217,5
Вычислено: *M* 225,94

Полученный остаток — вязкий прозрачный, светложелтого цвета с молекулярным весом 890,2; 897,1 (сырец!). Очистить его переосаждением не представлялось возможным ввиду его растворимости во всех органических растворителях.

Гидролиз 1,1,1,3-тетрахлорпропилфенилового эфира

Определение хлористого водорода в гидролизате. 0,2347 *г* эфира и 25 *мл* дистиллированной воды запаивались в ампулу, которая нагревалась на кипящей водяной бане в течение часа с периодическим встряхиванием. Затем содержимое ампулы количественно переносилось в мерную колбу на 200 *мл*. На титрование 25 *мл* гидролизата израсходовано 2,35 *мл* 0,0909 *N* NaOH, что соответствует 0,0623 *г* HCl или 1,99 *молей* HCl на 1 *г-мол* эфира. Зависимость между количеством выделяемого HCl и условиями гидролиза тетрахлорпропилфенилового эфира показана в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Условия гидролиза	Время гидролиза	Температура гидролиза в °C	HCl в молях на 1 *г-мол* эфира	Примечание
1	Взбалтывание с водой	1 *мин*	Комнатн.	0,01	
2	»	1 *ч*	»	0,10	
3	Нагревание в ампуле с водой	30 *мин*	60	0,21	
4	Кипячение с обратным холодильником с водой	1 *ч*	100	1,86	
5	Нагревание в ампуле с водой	1 *ч*	97	1,99	
6	Взбалтывание со щелочью	1 *ч*	Комнатн.	0,32	
7	Кипячение со щелочью	1 *ч*	100	2,25	Образование смолы
8	»	1 *ч*	100	2,90	Образование смолы
9	Нагревание в ампуле со щелочью	1 *ч*	97	2,68	Легкий взрыв

Определение фенола в гидролизате. 0,1954 *г* тетрахлорпропилфенилового эфира и 25 *мл* воды нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение часа. Затем содержимое ампулы количественно переносилось в эрленмейеровскую колбу, в которую при встряхивании прибавлялась бромная вода до полноты осаждения трибромфенола. Осадок отфильтровывался через взвешенный стеклянный фильтр и промывался водой (300 *мл*) до отрицательной реакции на бром. Фильтр с осадком высушивался до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Получено 0,2075 *г* трибромфенола или с учетом растворимости последнего в промывных водах (0,04 *г* в 100 *г* воды при 15°) — 0,2425 *г*, что составляет 100,8% от теорет. Подобным же образом из 0,2562 *г* тетрахлорпропилфенилового эфира было получено 0,3101 *г* трибромфенола, что соответствует 98,7% от теорет.

Получение семикарбазона дихлоракролеина. В колбу Фаворского, соединенную с прямым холодильником, было помещено 10,5 *г* тетрахлорпропилфенилового эфира и 250 *мл* воды. При кипячении в течение 2 *ч* медленно отбирался дистиллат, состоящий из двух слоев: верхний водный слой дистиллата, а также водный остаток в перегонной колбе давали положительную реакцию на хлор и фенол. Нижний слой (маслообразная жидкость) дистиллата был отделен и представлял собой дихлоракролеин. Эквимолекулярные количества семикарбазида и уксуснокислого натрия были растворены в нескольких миллилитрах этилового спирта. Раствор кипятился в течение 10 *мин* и после фильтрования был прилит к теплому спиртовому раствору дихлоракролеина. Выпавший осадок семикарбазона был отфильтрован, перекристаллизован из кипящего этилового спирта и высушен в вакуум-эксикаторе: т. пл. 164,5—165° (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 23,67; 23,52

$C_4H_5N_3Cl_2O$. Вычислено %: N 23,10

Гидролиз 1,1,1,3-тетрахлорпропилэтилового эфира

0,1185 *г* эфира и 25 *мл* воды нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 30 *мин*, после чего гидролизат количественно переносился в эрленмейеровскую колбу и оттитровывался. Израсходовано 11,2 *мл* 0,0909 *N* NaOH, что соответствует 0,0371 *г* хлористого водорода или 1,95 *мол* HCl на 1 *г-мол* эфира. Параллельный опыт дал 1,94 *мол* HCl. Дихлоракролеин был выделен из гидролизата в виде семикарбазона; он имел т. пл. 164° и не давал депрессии при плавлении с аналитически чистым препаратом.

Взаимодействие 1,1,1,3-тетрахлорпропилэтилового эфира с этиловым спиртом

5,4 *г* (0,12 *мол*) этилового спирта при 35° по каплям, при хорошем перемешивании, было прибавлено к раствору 13,1 *г* (0,06 *мол*) тетрахлорпропилэтилового эфира в 6 *мл* четыреххлористого углерода. Обратный холодильник был соединен с ловушкой, содержащей дистиллированную воду для улавливания HCl. Реакционную смесь охлаждали, поддерживая температуру ~35°. После прибавления спирта смесь перемешивалась в течение часа при 60—65°. Фракционировкой было выделено 11,7 *г* (90% от теорет.) диэтилового ацеталя 1,1,1-трихлорпропионового альдегида, имевшего следующие константы: т. кип. 80—81° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,1836; найдено *MR* 53,00; вычислено для $C_7H_{13}O_2Cl_3$ *MR* 52,41. Литературные данные: n_D^{25} 1,4454; d_4^{20} 1,1829 [7].

На титрование содержимого ловушки израсходовано 47,5 *мл* 1,0 *N* NaOH, что соответствует 90,4% HCl от теоретического по уравнению (6).

Гидролиз диэтилового ацеталя 1,1,1-трихлорпропионового альдегида (уравнение 6)

1,6 *г* ацеталя и 5 *мл* 2%-ной HCl кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 1 *ч*. После охлаждения гидролизата из него был высажен семикарбазон дихлоракролеина в количестве 1,0 *г* (83,4% от теорет.); т. пл. 165,0° в запаянном капилляре.

Найдено %: N 23,31, 23,35
$C_4H_5Cl_2ON$. Вычислено %: N 23,10

ВЫВОДЫ

1. Обследованы условия взаимодействия четыреххлористого углерода с винилфениловым, винилбутиловым и винилэтиловым эфирами под влиянием перекиси бензоила.

2. Найдено, что простые виниловые эфиры под влиянием перекиси бензоила способны взаимодействовать с четыреххлористым углеродом с образованием продуктов как эквимолекулярного присоединения, так и полимерных продуктов, в зависимости от исходного отношения взятых веществ.

3. Дана характеристика полученным 1,1,1,3-тетрахлорпропилфениловому, 1,1,1,3-тетрахлорпропилэтиловому и 1,1,1,3-тетрахлорпропилбутиловому эфирам; изучен их гидролитический распад, который в случае изучаемого фенилового эфира может служить количественным методом определения его концентрации.

4. На реакциях гидролитического расщепления, а также на способности к обменной реакции со спиртом показана подвижность α-хлора в 1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфирах.

5. Выделены и охарактеризованы полимерные продукты присоединения винилфенилового, винилэтилового и винилбутилового эфиров к четыреххлористому углероду.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 913.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 292, 357.
3. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, ДАН **103**, № 2, 265 (1955).
4. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, № 3, 368.
5. M. S. Kharasch, E. V. Tensen, W. H. Urry, Science **102**, 2640, 128 (1945)
6. E. Levas, m-me E. Levas, C. r. **230**, 1669 (1950).
7. M. Levas, Ann. Chim. (Paris) **7**, 697 (1952) Ам. пат. 2.560.219, 1951; C. A. **46**, 1023 (1952).
8. J. W. Copenhaver, Ам. пат. 2556905, 1951; S. A. Leickman, Ам. пат. 2.560.219, 1951.
9. J. Harmann, Ам. пат. 2396261, 1946.
10. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ **17**, 565 (1947); **20**, 1315. (1950); **20**, 1326 (1950).
11. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ **17**, 1129 (1947).
12. K. Nazaki, P. D. Bartelctt, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1686 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

М. И. БАТУЕВ, А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ Si — Н И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. К настоящему времени получено уже значительное число содержащих связи Si — Н кремнеорганических и кремневодородных соединений, интерес к которым вызывается как теоретическими, так и практическими соображениями. Химические данные показывают, что реакционная способность связей Si — Н существенно меняется в зависимости от других групп и атомов, связанных с атомом кремния в тех или иных соединениях. Действительно, в кремневодородных соединениях связи Si — Н, как и связи Si — Si, отличаются своей значительной нестабильностью сравнительно со связями С — Н и С — С углеводородных соединений. Достаточно указать, что в ряду силанов до последнего времени удалось получить лишь первые шесть гомологов, кончая гексасиланом — Si_6H_{14}. Если на парафиновые углеводороды кислород при обыкновенной температуре действует весьма слабо, то все силаны на воздухе самовозгораются или взрывают, а моносилан (SiH_4) реагирует с кислородом со вспышкой даже при температуре жидкого воздуха с образованием SiO_2, т. е. в кремневодородах связи Si — Н (как и Si — Si) весьма реакционноспособны в отношении кислорода, а также галоидов, щелочей и пр. [1]. Однако замена в SiH_4 хотя бы одного атома водорода на углеводородный радикал резко снижает реакционную способность связей Si — Н, эти кремнеуглеводородные соединения уже не самовозгораются на воздухе [2]. При этом на реакционную способность связи Si — Н влияют и характер радикала. Так, в соединениях типа $RSiH$ с увеличением длины радикала скорость их реакции с NaOH уменьшается [3]. Скорость присоединения непредельных соединений к связям Si — Н также в значительной степени зависит от того, какие атомы или группы атомов, помимо водорода, связаны с атомом кремния [4] и т. д.

Такая чувствительность связи Si — Н к строению молекулы проявляется и в спектрах комбинационного рассеяния света соединений, содержащих кремневодородные связи, что нами отмечалось ранее [5]. Представляет существенный интерес выяснить природу этой чувствительности связи Si — Н на основе оптического исследования ряда соединений и сопоставлений этих и других данных с соответствующими данными для связей С — Н, а также О — Н, F — Н.

2. Можно говорить о протонизации и электронизации атома водорода в связях X — Н (X = Si, С, О, N, F и др.) в следующем смысле. Атом водорода гидроксильной группы, как известно, резко меняет свои физические и химические свойства в зависимости от соединений, в которые эта группа включена. В сильных кислотах имеет место значительная п р о т о н и з а ц и я атома водорода гидроксильной группы, т. е. высвобождение его как протона из орбитной электронной системы гидроксильной связи; напротив, в сильных основаниях, особенно же в ионе OH^-, имеет место э л е к т р о н и з а ц и я атома водорода, т. е. более глубокое вхождение его как протона в орбитную электронную систему гидроксильной связи и экранирование его этой электронной системой. Оптические исследования одного из нас показали [6], что чем более значительно про-

тонизирован атом водорода гидроксильной связи, тем ниже колебательная частота и энергия связи и тем больше межатомное расстояние O — H; напротив, чем более значительно электронизирован атом водорода, тем более высокой колебательной частотой, энергией связи и тем меньшим межатомным расстоянием характеризуется гидроксильная связь. Диапазон изменения этих параметров у гидроксильной группы весьма значителен, как это видно из следующих данных:

	Гидроксил кристалл. щавелевой кислоты (β-форма)	Ион OH^-	Диапазон изменений
Колебательная частота (в $см^{-1}$)	2500	4200	1700
Энергия связи в *ккал/м*	51	145	94
Межатомное расстояние в Å	1,147	0,906	0,241

В зависимости от природы R в соединениях R — OH указанные параметры могут принимать в соответствии с изменением химической природы связи OH любые промежуточные значения между приведенным, а у более сильных кислот — более крайние, чем у щавелевой. В силу значительно большей электроотрицательности (по Горди) атома кислорода (3,45) сравнительно с электроотрицательностью атома водорода (2,13) в этих крайних положениях атом кислорода стремится сохранить электронную оболочку в форме октета, т. е. почти в виде $(R\dot{\times}\ddot{\underset{..}{O}}\times)^-|H^+$ или $R^+|(\times\ddot{\underset{..}{O}}\dot{\times}H)^-$, а в промежуточных — в той или иной мере приблизиться к одной из этих форм, но в обычных условиях никогда — к форме $(R\times\ddot{\underset{..}{O}})^+|\dot{\times}H^-$. Для образования октета атомом кислорода используются максимум два «чужих» электрона. Наличие свободных спаренных электронов во внешней оболочке атома кислорода и способность атома водорода к протонизации обусловливают донорные свойства у атома кислорода и акцепторные — у атома водорода (возможность участия их в водородных связях).

Способность атома водорода к электронизации и протонизации проявляется и в связях его с другими атомами, однако в зависимости от природы последних — существенно по-разному. Действительно, в связи H — F имеет место крайняя протонизация атома водорода, так как атом фтора еще более электроотрицателен (3,95), чем атом кислорода (3,45); фтористоводородная кислота — одна из сильнейших, электронная оболочка атома фтора в ней заполнена до октета с использованием лишь одного «чужого» электрона и из нее почти высвобожден протон $(:\ddot{\underset{..}{F}}\dot{\times})^-|H^+$. Однако, если под влиянием различных R в R — OH атом водорода в различных соединениях может переходить от состояния сильной протонизации к состоянию сильной электронизации, то благодаря одновалентности атома фтора может быть лишь одно соединение со связью H — F — сама фтористоводородная кислота. Донорные и акцепторные свойства атомов фтора и водорода проявляются в силу тех же обстоятельств, что и у атомов кислорода и водорода гидроксильной связи и даже в большей степени, чем у этой последней *.

* Отметим, что протонизации атома водорода в связях O—H, F—H способствует быстрое нарастание сил отталкивания при сильном сближении атомов этих связей, благодаря чему электронная оболочка «сползает» с атома водорода и притягивается к атому кислорода без протона в отличие от связей C—H, Si—H: электроотрицательность атома углерода сравнительно не намного превышает таковую у атома водорода, а у атома кремния она даже ниже, чем у атома водорода; поэтому указанного «сползания» электронной оболочки под влиянием других атомов в молекуле в предельных соединениях в этих связях не обеспечивается; она притягивается вместе с протоном тем более, что «резервы» межатомного расстояния в этих связях (в отличие от связей O—H, F—H) для этого притяжения значительны, т. е. силы отталкивания еще не препятствуют этому притяжению протона [6].

Существенно иная картина наблюдается в связях C — H. Различие электроотрицательностей атомов ее составляющих не так велико, как в F — H, O — H, хотя все же электроотрицательность атома водорода (2,13) несколько ниже электроотрицательности атома углерода (2,55). Это выравнивание электроотрицательностей с некоторым преобладанием ее у атома углерода в значительной степени сужает диапазон изменения параметров связи C — H в сторону протонизации и электронизации атома водорода в ней и изменяет их пределы: сильных кислот с почти полностью протонизированным атомом водорода $(RC\dot{\times})^-|H^+$(R — остаток молекулы) нет, как нет соединений по типу близких к $R^+|(CH)^-$ (R — остаток молекулы). Последнее находится в связи с тем обстоятельством, что атом углерода в отличие от атомов кислорода, фтора не имеет в предельных соединениях неспаренных электронов, в его октете участвуют четыре «чужих» электрона ($\overset{\cdot\times}{\underset{\dot\times}{\dot\times C\dot\times}}$), благодаря чему он прочно связан с остатком молекулы. Электронизация атома водорода в связях C — H происходит за счет углубления атома водорода в электронную оболочку атома углерода без образования иона $(CH)^-$ и без тенденции к его образованию при сокращении межатомного расстояния C — H. Менее значительный диапазон изменений параметров связей C — H виден из сопоставления вышеприведенных данных для связей O — H со следующими данными для связей C — H [7]:

	Колебательная частота в $см^{-1}$	Энергия связи в *ккал/мол*	Межатомное расстояние в Å
В радикале CH	2824	80,0	1,120
В C_2H_6 (6 частот в пределах)	2730—2960	88,4	1,098
В C_2H_4 (4 частоты в пределах)	2988—3107	106,0	1,076
В C_2H_2 (2 частоты в пределах)	3288—3372	121,0	1,060
Диапазон изменений	464—548	41,0	0,060

Включение в эту таблицу других соединений значительно не повлияет на диапазон изменений в параметрах связи C — H. Сравнительно небольшая величина этого диапазона, для обеспечения которого «потребовалось» введение в углеводородную цепь двойной и тройной связей, свидетельствует о сравнительной стабильности связей C — H, особенно в предельных углеводородах.

Связь Si — H качественно отличается от связей F — H, O — H, C — H в том отношении, что в ней электроотрицательность атома водорода (2,13) превышает электроотрицательность партнера — атома кремния (1,8); последний приобретает как бы некоторые черты металла. Ввиду этого о протонизации атома водорода в связях Si — H в смысле образования соединений в виде $(RSi)^-|H^+$ (R — остаток молекулы) говорить уже не приходится, речь может идти лишь о большей или меньшей электронизации атома водорода в связи Si — H. Акцепторные свойства у атома водорода в связи Si — H потушены, однако у атома кремния они имеют место в силу возможной его шестиковалентности (в этом, вероятно, кроется одна из причин непрочности связей... — Si — Si — Si —...: легкость координационного взаимодействия атомов кремния с кислородом воздуха приводит далее к разрушению кремневодородных цепочек). Обратимся к выяснению возможных сдвигов в электронизации связей Si — H в различных соединениях на основе оптического их иссле-

цования. Ниже мы приводим спектры комбинационного рассеяния трех из этих соединений, которые были сняты на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой *.

1. $(C_2H_5)_3SiH$, Δν (*см*$^{-1}$): 123(2), 176(2), 300(4*), 309(2*), 327(2*), 405(о), 584(10ш). 642(3*), 672(3*), 709(4**), 723(3**), 813(6), 971(9), 1021(8), 1233(8), 1314(0), 1380(0), 1416(8), 1463(9), 2098(10ш), 2639(1), 2681(0), 2734(3), 2871(10*), 2888(10*), 2908(9*), 2933(4*), 2955(6*)

2. $(CH_3)SiH_2CH_2Cl$, Δν (*см*$^{-1}$): 176(1), 244(6), 257(0), 489(4), 582(9), 610(6*), 622(6*), 690(9), 731(0*), 746(1*), 753(6*), 764(6*), 815(2), 871(2), 944(5), 960(0), 1107(3), 1180,2), 1257(3), 1378(4*), 1434(4*), 2156(10, полоска), 2909(7*р), 2938(6*р), 2968(4**р), 2983(4**р)

3. $(C_2H_5)SiHCl_2$, Δν (*см*$^{-1}$): 177(5*) 188(5*), 226(0), 264(0), 296(4), 493(10ш), 548(3*), 566(3*), 660(5), 708(4), 799(5*), 813(5*), 975 (3 дв.), 1019(3 дв), 1073(0), 1093(0), 1236(4), 1405(3), 1463(4), 2204(9ш), 2747(1), 2829(1), 2889(7), 2914(2*), 2938(4*), 2973(3**), 2986(1**), (линии 177 — 296 на фоне крыла линии Релея)

Спектры соединений C—C—C—Si—C—C—C и C—C—C—C—C—C—Si, необходимые для сравнения, были нами опубликованы ранее [5].

Все указанные соединения перед снятием спектров дважды перегонялись на колонке в 35 теоретических тарелок, причем принимались меры против попадания влаги в кювету. Соединения имели следующие точки кипения: $(C_2H_5)_3SiH$ — 108,4° при 764,5 *мм;* (CH_3) SiH_2CH_2Cl — 60° при 745,7 *мм*; $(C_2H_5)SiHCl_2$ — 74° при 744 *мм.*

3. Прежде всего следует отметить меньшую взаимную связанность колебаний связей Si—H при накапливании их у атома кремния сравнительно со связанностью колебаний связей C—H при накапливании их у атома углерода. Действительно, у связей C—H эта связанность проявляется в расщеплении колебания C—H связей на симметричное колебание и антисимметричное в группах CH_2, CH_3; кроме того, в повышении колебательных частот связей C—H при переходе от метинной группы к метиленовой, метильной и к метану, вследствие все увеличивающегося взаимодействия связей C—H, накапливающихся у одного и того же атома углерода [электронная орбита одного атома водорода попадает в поле действия ядра второго атома водорода, а электронная орбита второго атома водорода попадает в поле действия ядра первого атома водорода с результативным эффектом повышения частоты антисимметричного колебания и меньшего повышения (а в других связях, например C—Cl — снижения) частоты симметричного колебания]. Происходит укорочение связей C—H, повышение их энергии и т. д. (а в случае связей C—Cl, кроме того, удлинение их, ослабление энергии этих связей и т. д.). **

У связей Si—H их взаимодействие при накапливании у одного атома кремния совсем не утрачено, а только ослаблено. Факт взаимодействия этих связей находит выражение в повышении колебательной частоты Si—H при переходе от группы Si—H к SiH_2, SiH_3 и к SiH_4, а ослабление этого взаимодействия — в том, что расщепления частоты колебания связей

* Интенсивности приведены в десятибалльной визуальной шкале. Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; р — резкая линия; дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.

** Накопление одинаковых связей у одного атома приводит к снижению дипольного момента молекулы, как это было показано в работах Смайса и др. [8] на примере хлоралкилов; это снижение связывалось с изменением валентных углов (взаимным отталкиванием хлоров), с взаимной индукцией (mutual induction) диполей соседних связей, названной также вицинальным эффектом [9], и т. д. Однако дипольный аспект рассмотрения взаимодействия этих связей, результирующегося, якобы, только в упрочении последних [9], не раскрывает всей сложности ядерно-электронного взаимодействия, проявляющегося, в частности, и в появлении антисимметричных и симметричных колебаний. Последнее свидетельствует о расширении диапазона возможного физического состояния этих связей и реакционной способности (см. об аналогичном явлении [10], выражающемся, например в хлоралкилах не только в упрочении связей C—H в CH_2, CH_3, но и в ослаблении их, не только в повышении их частот и энергии, но и в снижении и т. д., на чем подробнее в настоящей работе мы не останавливаемся.

Si—H на изолированные частоты симметричного и антисимметричного колебания не происходит, а наблюдается лишь довольно значительное уширение линии Si—H. Возможно, что спектрограф со значительно большей разрешающей способностью, чем ИСП-51, обнаружит расщепление этих частот, которые в полученных спектрах лишь маскируются уширением линии Si—H.

Повышение колебательных частот связей C — H и Si — H при переходе от групп C — H и Si — H к CH_4 и SiH_4

Связи C — H			Связи Si — H		
соединения	группы	частоты в $см^{-1}$	соединения	группы	частоты в $см^{-1}$
1 Радикал C — H	CH	2824	$(C_2H_5)_3$ SiH	SiH	2098
2 Норм. парафины	CH_2	2853с 2909а	C—C—C—Si—C—C—C	SiH_2	2127
3 То же	CH_3	2879с 2967а	C—C—C—C—C—C—Si	SiH_3	2152
4 CH_4	CH_4	2915с 3072а	SiH_4 (жидкий) [11]	SiH_4	2175
Повышение от 1 к 4:		91—248	Повышение от 1 к 4:		77

Примечание. «с» — симметричное, «а» — антисимметричное колебания.

Повышение колебательных частот связей C—H и Si—H при переходе от первых соединений к четвертым сопровождается непременным повышением энергии связей и сокращением межатомных расстояний, т. е. углублением ядра атома водорода (протона) в орбитную электронную систему атомов углерода и кремния,— электронизацией атома водорода в связях C—H и Si—H. Нарастание электронизации в приведенных рядах соединений связано главным образом с указанным взаимодействием связей.

Существенное изменение строения молекулы (введение заместителей с сильным влиянием и т. п.) может привести к тому же или большему результату, чем охарактеризованное взаимодействие связей. Так, замещение атома водорода на атом хлора в близком соседстве к атому кремния приводит к дальнейшему увеличению электронизации связи Si—H* — к повышению ее частоты, энергии связи, к сокращению межатомного расстояния, как это видно на примерах групп SiH и SiH_2

Частота	SiH в $(C_2H_5)_3SiH$	2098 $см^{-1}$
»	SiH в $(C_2H_5)Cl_2SiH$	2204 $см^{-1}$
Повышение		+106 $см^{-1}$

Частота	SiH в C—C—C—Si—C—C—C	2127 $см^{-1}$
»	SiH в $CH_3—SiH_2—CH_2Cl$	2156 $см^{-1}$
Повышение		+29 $см^{-1}$

При этом частота связи Si—H в $(C_2H_5)Cl_2SiH$ уже не только намного превышает таковую в $(C_2H_5)_3SiH$, но и превышает частоты Si—H в группах SiH_2, SiH_3 других приведенных выше соединений и в SiH_4. Эти данные также показывают, что накапливание атомов хлора в близком соседстве к атому кремния приводит к повышению колебательной частоты связей Si—H, а следовательно — к повышению их энергии и к сокращению межатомного расстояния в них, т. е. к их электронизации.

Таким образом, изменения реакционной способности связей SiH в различных соединениях существенно обусловлены соответствующим измене-

* Но не к ее протонизации, как это иногда утверждается в отношении связи C—H.

нием электронизации этих связей; в частности, рост ее в SiH (вместе с отмеченной выше способностью атома кремния в координационной связи с кислородом) обуславливает высокую реакционную способность этого соединения, упомянутую в начале статьи.

Повышение реакционной способности связи Si—H, обусловленное ростом ее электронизации под влиянием накапливания атомов хлора в близком соседстве с атомом кремния, а также вызванной этим поляризацией самого атома кремния, сказывается, очевидно, в значительном повышении выхода продуктов реакции присоединения RSiH к C = C — C — —C—C в следующем ряду соединений: у $(C_3H_7)_2CH_3SiH$ — выход весьма незначительный, у $(CH_3)Cl_2SiH$ — он достигает 10%, у Cl_3SiH — 44% [4]. Колебательная частота связи Si — H в Cl_3SiH — 2257 *см*$^{-1}$ [7], т. е. в результате ее большей электронизации в этом соединении она выше, чем в $(C_2H_5)Cl_2SiH$, а также и в $(CH_3)Cl_2SiH$, в которых по соседству с атомом кремния имеется только два атома хлора (см. выше).

В экспериментальной оптической части работы принимала участие М. Ф. Зулина, в подготовке веществ к исследованию — Л. Л. Мхитарян.

ВЫВОДЫ

1. В отличие от связей X — H, где X = F, O, нет оснований говорить в обычных условиях о протонизации связи Si—H, а только лишь о большей или меньшей ее электронизации.

2. В каждом конкретном случае изменение электронизации связи Si—H, влияющее на ее химическое поведение, необходимо рассматривать во взаимосвязи как с другими факторами химического строения реагирующих молекул, так и с условиями реакции.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
6. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, Hydrides of boron and silicon, N. Y., 1933.
2. A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2692 (1947); А. Д. Петров и В. А. Пономаренко, ДАН **90**, 387 (1953).
3. Price, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2600 (1947).
4. C. A Burkhard, R. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2687 (1947).
5. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Петров, ДАН **95**, 805 (1954).
6. М. И. Батуев, ЖФХ **23**, 1405 (1949); Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 402; ЖОХ **26**, 1888 (1956); см. также М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 448; М. И. Батуев, А. П. Мещеряков и А. Д. Матвеева, ЖЭТФ **20**, 318 (1950).
7. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952; Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949; A. Walsh, Trans. Faraday Soc, **43**, 60, 1947; G. Glockler, J. Chem. Phys. **16**, 842 (1948).
8. C. Smyth, K. Mc Alpin, J. Chem. Phys. 1, 190 (1933); Ч. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул. ОНТИ, 1937.
9. Д. В. Тищенко, ЖОХ **7**, 897 (1937); **7**, 658 (1937); **21**, 1628, (1951) и др.
10. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 402.
11. К. Кольрауш, см. [7]. Г. Герцберг, см. [7]. М. М. Сушинский Изв. АН СССР, серия физ. **11**, 341 (1947); Б. И. Степанов, в монографии, М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, 1949, стр. 508—514.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

Н. И. ШУЙКИН и Т. И. НАРЫШКИНА

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Изучение термических превращений диеновых углеводородов представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения. В некоторых процессах нефтепереработки образуются низшие диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями, знание поведения которых в условиях термического воздействия может дать возможность лучше управлять технологией производства.

Исследованию превращений алкадиенов пока уделялось недостаточное внимание. Из имеющихся в литературе по этому вопросу работ [1—4] видно, что диолефиновые углеводороды в присутствии различных контактов претерпевают реакции димеризации, ароматизации, гидрирования и полимеризации. Термической обработкой пиперилена при 600° Франк с соавторами [5] получил, кроме неизмененного пиперилена, лишь легкую фракцию с т. кип. 38—41° с выходом 5%.

Представлялось интересным изучить превращения пиперилена — одного из представителей диенов при различных давлениях — в условиях повышенных температур. Ранее нами уже были исследованы термические превращения пиперилена при обычном давлении [6]. В настоящей работе изучены термические превращения пиперилена при 450—550° и давлениях 20 *мм* и 15 *атм* азота. В качестве наполнителя были взяты кусочки кварца. Проведенными опытами было установлено, что изменение давления и температуры оказывают существенное влияние на характер превращений пиперилена. С увеличением давления с 20 *мм* до 15 *атм* при 550° количество неизмененного пиперилена понижается с 83,6 до 6,5%. При повышенном давлении из пиперилена образуются преимущественно ароматические углеводороды состава $C_8 — C_{10}$, в то время как при обычном давлении основная часть ароматических углеводородов состоит из бензола, толуола и ксилолов. Повышение температуры с 450 до 550° углубляет степень превращений пиперилена: выход ароматических и смолообразных продуктов возрастает, в то время как содержание легко кипящих углеводородов, в том числе и неизмененного пиперилена, заметно падает. В газообразных продуктах с повышением температуры значительно возрастает содержание непредельных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращения пиперилена при 15 *атм* давления азота. Взятый для исследования пиперилен обладал следующими свойствами: т. кип. 42—43° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,6830. По литературным данным [7]: т. кип. 42,4—42,6°; n_D^{20} 0,4309; d_4^{20} 0,CS03. Опыты проводились в установке проточного типа, состоящей из подающего устройства («капельницы»), реакционной зоны, заполненной битым кварцем, и приемника. В каждый опыт брали по 150 *мл* пиперилена, который подавался в реакционную зону со скоростью 0,3 $ч^{-1}$; опыты проводились при 450, 500, 550° и давлении 15 *атм*.

Состав некоторых фракций исследовался снятием спектров комбинационного рассеяния *. Для упрощения идентификации входящих в их состав углеводородов некоторые из них были прогидрированы водородом по Лебедеву [8], а затем подвергнуты адсорбционному разделению на парафино-нафтеновую и ароматическую части, а также ректификации. Содержание циклопентадиена в конденсате определялось по методу Афанасьева [9]. Газообразные продукты анализировались на аппарате Орса — Лунге.

Таблица 1

Результаты опытов по термическим превращениям пиперилена при 450, 500 и 550°

Температура в °C	Выход конденсата в %	n_D^{20} конденсата	Состав газа: H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
450	74	1,4920	18,0	25,0	57,0
500	65	1,4980	20,4	35,0	44,6
550	59	1,5010	26,0	43,0	31,0

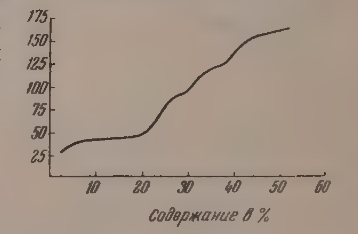
Результаты типичных опытов по термической обработке пиперилена при 450, 500, 550° и давлении азота 15 *атм* представлены в табл 1.

Жидкие конденсаты разгонялись на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Все последующие разгонки проводились на этой же колонке. Фракционный состав и свойства фракций представлены в табл. 2. Кривая разгонки конденсата, полученного в опыте 1 при 450°, представлена на фиг. 1. Так как при разгонке конденсатов были получены фракции, выкипающие в одинаковых пределах, с идентичными свойствами, для дальнейшего анализа они были объединены.

Исследование фракций. Фракция I содержит пентен-1 (в преобладающем количестве) и 2-метилбутен-1, что видно из данных спектрального анализа и физико-химических свойств этой фракции (табл. 2). Помимо указанных углеводородов в исследуемой фракции обнаружен пентадиен-1,4, что было доказано получением 1, 2, 4, 5-тетрабромпентана [т. кип. 162—165° (12 *мм*); т. пл. 85°] [10].

Найдено %: C 15,63; H 2,21; Br 82,60

$C_5H_8Br_4$. Вычислено %: C 15,49; H 2,08; Br 82,43



Фиг. Кривая разгонки конденсата термической обработки пиперилена при 450°

В соединенной фракции II — III спектральным анализом обнаружены 2-метилбутен-1 (в преобладающем количестве), транс-пентен-2, изопрен и циклопентадиен. Во фракции IV содержался транс-пиперилен. Фракция V состояла из смеси равных количеств цис- и транс-пиперилена и циклопентадиена **.

Свойства последующих фракций показывают, что они содержали значительное количество ароматических углеводородов в смеси с непредельными. Поэтому фракции VI, VIII—X были прогидрированы в присутствии Pt-черни [8]. В результате гидрирования этих фракций были получены смеси углеводородов, не содержащие непредельных. Результаты гидрирования представлены в табл 3.

Фракция VII обрабатывалась 82%-ной серной кислотой, промывалась раствором едкого натра, водой и сушилась над хлористым кальцием; после перегонки над натрием она имела n_D^{20} 1,4990 и т. кип. 79—81° (750 *мм*).

---

* Спектральный анализ выполнялся Ю. П. Егоровым, за что выражаем ему глубокую благодарность.

** Определение циклопентадиена в светлой части конденсата (погон, выкипающий в пределах 26—160°) показало, что содержание его не превышает 2% в каждом конденсате.

Таблица 2

Свойства фракций конденсатов, полученных термической обработкой пиперилена при 450—550° и давлении 15 *атм*

№ фракции	Пределы выкипания в °С (испр.)	Опыт 1, 450°	Опыт 2, 500°	Опыт 3, 550°	Свойства соединенных фракций		Углеводороды, обнаруженные спектроскопически
		выход фракций в % на конденсат			n_D^{20}	d_4^{20}	
I	26—32	4,0	3,2	1,8	1,3795	0,6540	Пентен-1 (преимущественно), 2-метилбутен-1
II	32—37	2,0	1,7	1,0	1,3880	0,6617	Транс-пентен-2,2-метилбутен-1, изопрен, циклопентадиен (II, III)
III	37—41	4,6	3,5	1,8	1,4040	0,6799	
IV	41—42	7,5	3,7	3,3	1.4285	0,7830	Транс-пиперилен
V	42—45	9,2	4,2	3,2	1,4322	0,6838	Циклопентадиен и транс-пиперилен в равных количествах
VI	45—75	8,6	8,1	3,1	1,4650	0,7450	Бензол (в преобладающем количестве), гексен-2, гексен-3 (VI, VII)
VII	75—98	6,8	5,3	4,5	1,4780	0,7596	
VIII	98—112	8,0	6,6	4,3	1,4790	0,8270	—
IX	112—125	4,5	3,5	2,7	1,4775	0,8536	Мета- и параксилолы в соотношении 1 : 2 и циклены, состав которых установлен после гидрирования в соотв. цикланы (см. табл. 4) (IX, X)
X	125—160	14,8	20,3	28,6	1,4835	0,8501	
Остаток		25,0	36,9	40,7	1,5098	—	
Потери		5,0	3,0	5,0	—	—	

Таким образом, в этой фракции наряду с другими углеводородами присутствовал бензол.

После гидрирования фракции VI, VIII—X были объединены и подвергнуты хроматографическому разделению. Из 41 *г* этой смеси было получено 16 *г* парафинонафтеновых и 22 *г* ароматических углеводородов, которые разделялись затем четкой ректификацией и идентифицировались по физико-химическим свойствам, снятием спектров комбинационного

Таблица 3

Результаты гидрирования фракций VI, VIII — X

№ фракции	Взято для гидрирования в *г*	n_D^{20} исходной фракции	Получено гидрюра в *г*	n_D^{20} гидрюра	Содержание ароматич. углевод. в %	Количество H_2, пошедшее на гидрирование, в *л* (н. т. д.)
VI	16,0	1,4650	15,0	1,4380	30	5,8
VIII, IX	18,8	1,4780	17,5	1,4692	62	2,1
X	17,5	1,4835	16,5	1,4700	80	3,0

рассеяния и по результатам окисления по Ульману [11]. Результаты анализа парафино-нафтеновой и ароматической частей представлены в табл. 4 и 5. Разгонка велась на декалиновой «подушке».

Из рассмотрения свойств отдельных фракций можно высказать предположение, что фракции, выкипающие в пределах 36—68°, содержат н.-пентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан и н.-гексан. Как показывают данные спектроскопического анализа и физико-химические свойства, во фракциях с пределами выкипания 68—149° присутствуют главным образом гомологи циклогексана — метилциклогексан, этилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан и 1-метил-3-этилциклогексан. Так как предельные угле-

водороды были получены в результате гидрирования фракций VI, VIII—X, то, принимая во внимание данные спектрального анализа, можно предположить, что в исходных фракциях, помимо ароматических углеводородов, содержались также алкены и циклены.

Таблица 4

Фракционный состав парафино-нафтеновой части гидрюра

Пределы выкипания фракции в °C	Количество в %	Свойства фракции		Углеводороды, установленные спектроскопическим методом
		n_D^{20}	d_4^{20}	
36—38	22,0	1,3585	0,6268	
38—56	3,1	1,3750	0,6670	
56—57	15,5	1,3752	—	
57—68	6,3	1,3760	0,6599	
68—91	1,8	1,3920	—	Метилциклогексан, 1,-
91—118	7,5	1,4229	—	3-диметилциклогексан
118—130	12,5	1,4270	0,7820	1,3-Диметилциклогексан, этилциклогексан
130—144	15,5	1,4340	0,7898	Этилциклогексан, 1-
144—149	9,5	1,4350	0,7900	метил-3-этилциклогек-
Потери	6,3	—	—	сан

Из рассмотрения свойств отдельных фракций, представленных в табл. 5, видно, что фракция с т. кип. 78—80° состоит из бензола (6,8%), а фракция с т. кип. 109—110°— из толуола (6,8%). Последующие фракции окислялись перманганатом калия в карбоновые кислоты. Для окисления было взято 3,5 *г* фракции с т. кип. 135—136°, 4 *г* фракции с т. кип. 136—144° и 3,5 *г* фракции с т. кип. 144—165°. Полученные кислоты разделялись и идентифицировались по температурам плавления самих кислот, их ангидридов или диметиловых эфиров. Бензойная кислота имела т. пл. 119—120°, фталевый ангидрид 103°, диметиловые эфиры изофталевой и терефталевой кислот — 62—63° и 136—138° соответственно. Гемимеллитовая и тримеллитовая кислоты плавились при 188—190° и 210—216°. Пересчет на исходные углеводороды дает возможность предполагать, что фракция с т. кип. 135—136° содержала 35% этилбензола, 41% *m*-ксилола и 24% *p*-ксилола; фракция с т. кип. 136—144° содержала 9% *o*-ксилола и 91% *p*-ксилола; фракция с т. кип. 144—165°— 43% пропилбензола, 25% 1-метил-3-этил-бензола, 16% 1-метил-4-этилбензола, 8% 1,2,3-триметилбензола и 8% 1,2,4-триметилбензола.

Таблица 5

Состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных из гидрюра

Пределы выкипания фракции в °C	Количество	Свойства фракций		MR		Предполагаемые углеводороды на основании результатов окисления
	в %	n_D^{20}	d_4^{20}	вычислено	найдено	
78—80	6,8	1,4990	0,8770	26,31	26,15	—
80—109	2,2	1,4980	—	—	—	—
109—110	6,8	1,4960	0,8665	30,93	31,06	—
110—135	2,7	1,4945	—	—	—	—
135—139	32,0	1,4940	0,8640	35,54	35,77	Этилбензол, *m*-ксилол, *p*-ксилол
139—144	24,0	1,4945	0,8600	35,54	35,97	*p*-ксилол, *o*-ксилол
144—165	19,0	1,4937	0,8605	40,16	40,65	Пропилбензол, 1-метил-3-этилбензол, 1-метил-4-этилбензол, 1,2,3- и 1,2,4-триметилбензолы
Потери	6,5					

Остатки, собранные при фракционировании конденсатов от всех опытов, были разогнаны при уменьшенном давлении (30 *мм*) и анализирова-

лись окислением и определением молекулярных весов. На основании результатов анализов можно предположить, что в остатках, кроме димера, тримера и тетрамера пиперилена, присутствовали гомологи бензола состава C_{10}, а также нафталин (т. пл. 79°, температура плавления пикрата 148°).

Таким образом, в результате термических превращений пиперилена в условиях повышенного давления образуются углеводороды различных классов: алкены состава $C_5 — C_7$, гомологи циклогексена, бензол и его гомологи, продукты изомеризации (изопрен), дегидроциклизации (циклопентадиен), а также димеры, тримеры, тетрамеры пиперилена и нафталин.

Такое разнообразие получающихся продуктов говорит о наличии в выбранных нами условиях также и синтетических процессов при термических превращениях пиперилена. Следует полагать, что ароматические углеводороды, повидимому, получались в результате дегидрирования и деалкилирования димера пиперилена, легко образующегося при повышенных температурах [4]. Можно предположить, что происходит также распад исходного вещества на радикалы различной сложности, в том числе и метиленовые, и дальнейшее алкилирование ими пиперилена или продуктов его превращений.

Состав получающихся продуктов при термических превращениях пиперилена в условиях повышенного давления представлен нижеследующей схемой:

Газообразные углеводороды

распад молекулы

дегидроциклизация

гидрирование

C=C—C—C—C

C—C=C—C—C

изомеризация двойных связей

C=C—C—C=C

Димеры, тримеры и полимеры

полимеризация

C=C—C=C—C

изомеризация

гидрирование

димеризация

изомеризация с перемещением двойных связей, дегидрирование

гидрирование, деалкилирование

деалкилирование

деметилирование, изомеризация боковых цепей

шестичленные циклены состава C_7—C_9

Превращения пиперилена в условиях уменьшенного давления. При выяснении влияния уменьшенного давления на характер превращений пиперилена опыты с ним проводились в аппаратуре проточного типа. В результате проведения углеводорода над тем же битым кварцем при 550° со скоростью 0,3 $ч^{-1}$, при 20 *мм* был получен конденсат с n_D^{20} 1,4310; выход его составлял 96%; содержание циклопентадиена не превышало 1,5%. Результаты фракционирования 50 *г* конденсата на колонке (см. выше), представлены в табл. 6.

По аналогии с расшифрованными фракциями конденсата, полученного в условиях повышенного давления, и учитывая сходства свойств фракций, выкипающих в одинаковых температурных пределах, можно было предположить, что в первых трех фракциях (26—41°) содержатся пента-

Таблица 6

Фракционный состав конденсата термической обработки пиперилена при 550° и 20 *мм*

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Выход фракции в %	Свойства фракции	
			n_D^{20}	d_4^{20}
I	26—32	1,8	1,3800	—
II	32—37	6,0	1,3990	0,6641
III	37—41	2,2	1,4058	0,6802
IV	41—43	83,6	1,4320	0,6840
Остаток		2,4	1,4520	—
Потери		4,0	—	—

диен-1,4, пентен-1 и пентен-2, 2-метилбутен-1, циклопентадиен и изопрен. Все эти углеводороды действительно были найдены в этих фракциях при снятии спектров комбинационного рассеяния. В остатках, накопленных при фракционировании конденсатов, ароматические углеводороды (бензол, толуол) были обнаружены лишь в незначительном количестве.

Сравнительная характеристика термических превращений пиперилена при различных давлениях. Сопоставление результатов термических превращений пиперилена при различных давлениях показывает, что последнее оказывает существенное влияние на состав получающихся продуктов (табл. 7). Для сравнения взяты результаты опытов, проведенных при 550°.

Таблица 7

Зависимость фракционного состава продуктов превращений пиперилена от давления (550°)

Температура кипения фракций, °С / Давление	26—41	41—45	45—125	125—160	Остаток	Выход конденсата в % на исходный продукт
20 *мм*	10,0	83,6	—	—	2,4	96
Атмосферное [6]	22,0	18,0	20,0	8,0	32,0	74
15 *атм*	4,6	6,5	14,6	28,6	40,7	59

Из рассмотрения результатов термической обработки пиперилена при различных давлениях видно, что степень превращения его (в жидкие продукты) при уменьшенном давлении не превышает 13%, при этом 83,6% исходного пиперилена остается неизмененным. Побочные реакции в условиях уменьшенного давления сильно подавляются. При атмосферном давлении образуются главным образом ароматические углеводороды состава C_6 — C_8 (20%); неизмененного пиперилена остается 18%, пентено-изопреновая фракции составляет 22%. Повышенное давление сдвигает процесс в сторону образования продуктов бо́льшего молекулярного веса, состава C_8 — C_{10} (28,6%), главным образом ароматических с примесью шестичленных цикленов; неизмененного пиперилена остается лишь 6,5%, пентено-изопреновая фракция (26—41°) составляет 4,6%. При этом получается большое количество высококипящих углеводородов — продуктов циклической полимеризации и уплотнения пиперилена.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы термические превращения пентадиена-1,3 (пиперилена) при 450—550° в условиях повышенного давления в проточной системе.

2. В результате превращений этого диена в условиях повышенного давления образуется сложная смесь углеводородов различных классов: пентены, гексены, изопрен, циклопентадиен, гомологи циклогексена, ароматические углеводороды и продукты циклической полимеризации пиперилена.

3. Наличие этих углеводородов в конденсатах дает основание полагать, что в указанных условиях протекают реакции изомеризации, дегидроциклизации, гидрирования, полимеризации и димеризации с последующим дегидрированием и деалкилированием.

4. Дана сравнительная характеристика состава продуктов термической обработки пиперилена при различных давлениях (15 *атм*, атмосферное и 20 *мм*).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, Ind. Ing. Chem. **37**, 983 (1945).
2. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова и П. А. Акишин, Вестн. МУ № 12, 71 (1951).
3. С. Р. Сергиенко и Н. В. Жданова, ДАН **90**, № 5, 803 (1953); ДАН **91**, № 5, 1147 (1953).
4. Ф. Ю. Рачинский, М. Е. Зальманович и Ф. П. Ципер, Сб. статей по общей химии, т. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 837.
5. R. L. Frank, R. D. Emmick, R. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2313 (1947).
6. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Т. И. Нарышкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 898.
7. E. H. Farmer, F. L. Warren, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3221 (1931).
8. С. В. Лебедев, ЖРХО **56**, 265 (1924).
9. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб. № 12, 1492 (1948).
10. М. Н. Дояренко, ЖРХО **58**, 29 (1926).
11. F. Ullman, J. B. Uzbachian, Ber. **36**, 1797 (1903).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

А. А. ТОЛСТОПЯТОВА, К. А. ДУЛИЦКАЯ и А. А. БАЛАНДИН

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКИСИ ХРОМА В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ

В настоящее время нами проводятся работы по определению энергий связи реагирующих молекул с катализаторами кинетическим методом. Такие данные можно будет использовать для разработки теории подбора катализаторов [1]. В качестве объекта исследования была выбрана окись хрома и реакции дегидрогенизации метилциклогексана, дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта [2] и дегидрогенизации муравьиной кислоты. Настоящая работа имеет целью исследовать, как влияют на скорость реакции, энергию активации и энергии связи следующие факторы: 1) изменение природы осаждающего реагента при приготовлении окиси хрома; 2) введение асбеста как носителя; 3) изменение природы заместителей при атомах, принимающих непосредственное участие в реакции (влияние зарамочных заместителей). Существование влияний такого рода теоретически объясняется влиянием числа и природы соседних атомов на реагирующие атомы, находящиеся в промежуточном каталитическом комплексе на активном центре.

Ранее [2] нами изучалась окись хрома, полученная осаждением азотнокислого хрома содой и разложением полученной гидроокиси до окиси. Для выяснения влияния природы осаждающего реагента при приготовлении катализатора в настоящей работе окись хрома готовилась тем же методом, что и ранее [2], но осадителем служила не сода, а аммиак (катализатор № 1). Для выяснения влияния носителя гидроокись хрома, приготовленная тем же методом, что и ранее [2], наносилась на асбест, а затем гидроокись разлагалась до окиси хрома (катализатор № 2).

Для выяснения влияния природы заместителей при атомах, принимающих непосредственное участие в реакции, можно сравнить реакции дегидрогенизации изопропилового спирта и муравьиной кислоты, где индексы одинаковые, т. е. одинаковые атомы принимают непосредственное участие в реакции, а заместители при них разные

```
CH3                      O
   \                     ‖
    C — O                C — O
   /|     |              |     |
CH3 H     H              H     H
```

дегидрогенизация изопропилового спирта — дегидрогенизация муравьиной кислоты

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Катализатор № 1. Готовился 10%-ный раствор азотнокислого хрома [$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (чистый)], нагревался до 80° и осаждался 20%-ным аммиаком при помешивании до полноты осаждения. Осадок отмывался декантацией до отрицательной реакции на NO_3' (реакция с дифениламином), отфильтровывался и сушился в сушильном шкафу при 110—120°. Далее порции этого катализатора

помещались в каталитическую трубку и в электропечи нагревались в токе воздуха при постепенном повышении температуры до 350° до прекращения выделения влаги.

Катализатор № 2. Асбест пропитывался 10%-ным раствором азотнокислого хрома [$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (чистый)] и при помешивании приливался 10%-ный раствор Na_2CO_3 до полноты осаждения. Оба раствора предварительно нагревались до 80°. Дальнейшая обработка — та же, что и при приготовлении катализатора № 1. Соотношение асбеста к Cr_2O_3 1 : 1.

Предварительная очистка асбеста производилась обычным способом. Волокнистый асбест (сердцевина асбестового шнура) заливался в фарфоровой чашке концентрированным раствором NaOH, оставлялся на 24 *ч*, затем грубо отмывался от щелочи, заливался 9 частями HNO_3 и 1 частью HCl и нагревался на водяной бане 10 *ч*, отмывался до отрицательной реакции на ион хлора, сушился в сушильном шкафу и прокаливался в муфельной печи.

Исходные вещества. Мецилциклогексан, т. кип. 100,2° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4230; d_4^{20} 0,7692. Изопропиловый спирт 96,0%-ный; т. кип. 81—82° (763,5 *мм*); d_4^{20} 0,8002. Муравьиная кислота 85%-ная; d_4^{20} 1,1950.

Аппаратура и методика проведения опытов. Опыты проводились по обычному проточному методу. Реактор — кварцевая трубка диаметром 18 *мм*, длиной 90 *см* — помещалась в электропечь типа Гереуса. Температура измерялась термопарой (хромель — алюмель), соединенной с потенциометром, с точностью до 0,5°. Карман термопары помещался в середине слоя катализатора. Исходное вещество подавалось из медицинского стеклянного шприца Льюера; скорость подачи жидкости регулировалась электромотором Уоррена и составляла для всех веществ 0,23 *мл/мин*.

Газ собирался в эвдиометре с постоянным нижним уровнем и анализировался в приборе ВТИ. Во время опытов объем выделившегося газа измерялся с точностью до 0,5 *мл*. Газ для анализа собирался через 10—12 *мин* после установления стационарного состояния. Продолжительность опытов 30—40 *мин*.

Дегидрогенизация метилциклогексана

Катализатор № 1

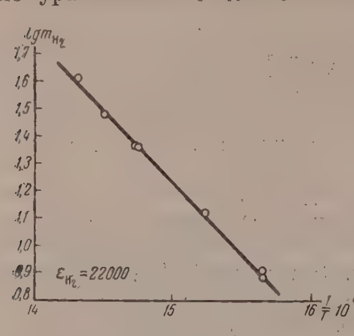
При дегидрогенизации метилциклогексана в температурном интервале 366—427° в газообразных продуктах находилось, по результатам газового

Таблица 1

Дегидрогенизация метилциклогексана
(катализатор № 1,7 *г*, длина слоя 8 *см*, скорость подачи 0,23 *мл/мин*, $\varepsilon_{H_2} = 22000$ *кал/мол*)

Опыты	Температура опыта в °С	m_{H_2} в *мл/мин*	Степень превращения в %	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$
7	366	7,8	6,4	8,42	2,61
10	366	7,5	6,2	8,40	2,61
3	384	12,9	10,6	8,43	2,61
8	406	22,4	18,4	8,44	2,60
4	407	22,4	18,4	8,59	2,56
5	427	40,0	32,9	8,47	2,59
9	417	29,4	24,2	8,44	2,60
			Среднее . .		2,6

анализа, 99% водорода и не более 1% других газов. Реакция протекала по уравнению $C_6H_{11}CH_3 \rightarrow 3H_2 + C_6H_5CH_3$. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса из зависимости $\lg m_{H_2}$ (m_{H_2} — число миллилитров водорода (н. т. д.), выделившееся в 1 *мин*) от $\frac{1}{T}$, получается равной $\varepsilon_{H_2} = 22\,000$ *кал/мол*. Точки зависимости $\lg m$ от $\frac{1}{T}$ хорошо укладываются на прямую (фиг. 1). Экспериментальные данные сведены в табл. 1 и на фиг. 1. Как видно из табл. 1, обратная величина параметра рассеяния $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 2{,}6$; $\left(\lg k_0 = \lg m_{H_2} + \frac{\varepsilon}{4{,}57\,T}\right)$.



Фиг. 1. Дегидрогенизация метилциклогексана, катализатор № 1

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Катализатор № 1

На окиси хрома в интервале температур 280—340° идут параллельно две реакции — дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, причем при анализе в газе обнаружено 70—80% водорода и 20—30% непредельных углеводородов CO и CO_2 в сумме меньше 1%. Реакция протекает по схеме:

$$(CH_3)_2CH-OH \rightarrow H_2 + (CH_3)_2C=O \quad \text{и} \quad (CH_3)_2CH-OH \rightarrow H_2O + CH_3(CH_2{=})C-H$$

Таблица 2

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта
(катализатор № 1, 7 *г*, длина слоя 8 *см*; скорость пропускания спирта 0,23 *мл/мин*)

Опыты	Температура в °C	m_{H_2O} *мл* C_nH_{2n} в 1 *мин*	m_{H_2} *мл* H_2 в 1 *мин*	Состав газа: C_nH_{2n} в %	Состав газа: H_2 в %	Степень превращения по: C_nH_{2n} в %	Степень превращения по: H_2 в %	$\lg k_0$ C_nH_{2n}	$\lg k_0$ H_2	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$ C_nH_{2n}	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$ H_2	Энергия активации в *кал/мол*
9	280	2,0	7,1	22,1	76,9	2,92	10,32	5,82	5,74	2,4	2,2	$\varepsilon_{H_2} = 12\,350$
8	300	3,3	12,3	21,1	77,9	4,78	17,90	5,84	5,81	2,4	2,1	$\varepsilon_{H_2O} = 13\,950$
5	319	4,6	14,2	24,5	74,5	6,70	20,64	5,82	5,71	2,4	2,2	
4	320	4,0	13,3	22,7	76,3	5,84	19,34	5,75	5,68	2,4	2,2	
6	339	6,8	17,0	28,7	70,3	9,97	24,71	5,82	5,64	2,4	2,2	
10	340	6,8	16,5	29,3	69,7	9,97	24,0	5,82	5,62	2,4	2,2	
12	280	2,0	7,0	22,0	78,0	2,90	10,30	6,40	5,51	2,4	2,14	$\varepsilon_{H_2} = 11\,800$
11	291	3,2	7,2	30,8	68,2	4,70	10,40	6,41	5,44	2,4	2,17	$\varepsilon_{H_2O} = 15\,200$
13	313	5,1	11,3	30,9	68,1	7,37	16,23	6,38	5,45	2,4	2,16	
14	315	5,4	11,6	31,4	67,6	7,85	16,90	3,99	5,44	2,4	2,17	
15	331	7,2	14,3	33,1	65,9	11,25	22,40	66,3	5,43	2,4	2,17	
16	347	8,5	16,4	33,8	65,2	12,35	23,80	6,29	5,37	2,4	2,19	$\varepsilon_{H_2} = 980$
17	280	1,9	7,53	19,7	79,3	2,72	10,95	6,34	4,76	2,4	2,0	$\varepsilon_{H_2O} = 15\,300$
20	290	2,6	9,6	21,3	77,1	3,81	13,90	6,36	4,79	2,4	2,0	
18	300	3,1	10,4	22,6	76,4	4,47	15,10	6,33	4,76	2,4	2,0	
19	320	5,4	14,8	26,6	72,4	7,93	21,58	6,38	4,79	2,4	2,0	
21	330	6,0	15,4	27,9	71,1	8,80	22,43	6,33	4,75	2,4	2,0	

Экспериментальные данные сведены в табл. 2 и на фиг. 2. Энергия активации реакции дегидрогенизации по мере разработки катализатора уменьшалась; так, для первых 10 опытов $\varepsilon_{H_2} = 12\,350$ *кал/мол*, для последующих пяти опытов $\varepsilon_{H_2} = 11\,800$ *кал/мол*, а еще в следующих пяти опытах $\varepsilon_{H_2} = 9800$ *кал/мол*. Энергия активации реакции дегидратации, наоборот, с разработкой катализатора увеличивалась, а потом оставалась без изменения. Так, для первых 10 опытов $\varepsilon_{H_2O} = 13\,950$ *кал/мол*, для последующих пяти $\varepsilon_{H_2O} = 15\,200$ *кал/мол* и для следующих пяти опытов $\varepsilon_{H_2O} = 15\,300$ *кал/мол* (фиг. 2). Величина $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$ для реакции дегидратации изопропилового спирта в среднем равна 2,4 и для реакции дегидрогенизации — изменяется от 2,2 до 2,0.

Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты

Катализатор № 1

Разложение муравьиной кислоты велось в пределах 227—272°. В газообразных продуктах находилось водорода 12,6—32,0%, CO 37—74% и CO_2, причем CO_2 столько же, сколько и водорода. Это дает основание считать, что разложение муравьиной кислоты идет в двух направлениях — дегидрогенизации и дегидратации:

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2 \text{ и } HCOOH \rightarrow CO + H_2O.$$

Энергия активации реакции дегидрогенизации, найденная равной $\varepsilon_{H_2} = 32\,000$ *кал/мол*, а дегидратация $\varepsilon_{H_2O} = 12\,700$ *кал/мол*. Дегидратация муравьиной кислоты идет с гораздо меньшей энергией активации, а именно 19 300 *кал/мол*, чем дегидрогенизация (фиг. 3). Экспериментальные данные сведены в табл. 3 и фиг. 3.

Таблица 3

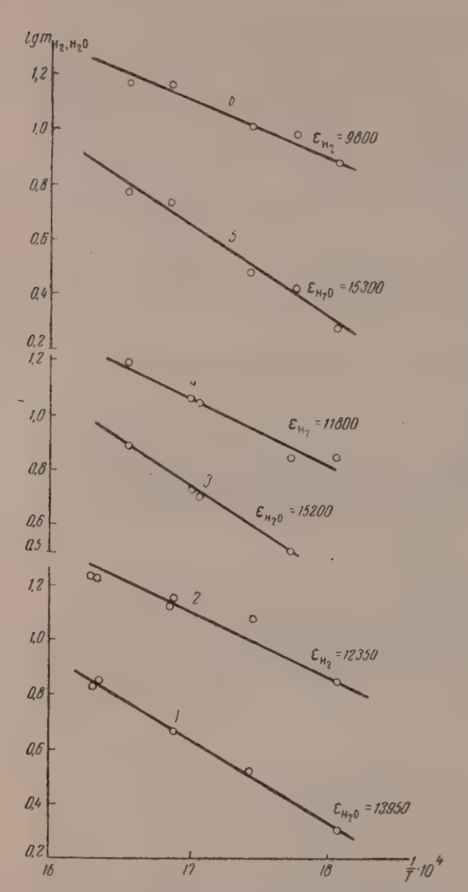
Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты
(катализатор № 1, 7 *г*, длина слоя 8 *см*, скорость пропускания кислоты 0,23 *мл/мин*, ε_{H_2O} 12 700 *кал/мол*, ε_{H_2} 32 000 *кал/мол*)

Опыты	Температура в °C	Общее количество газа *m* в *мл/мин*	m_{H_2} *мл* H_2 в 1 *мин*	m_{CO} *мл* CO в 1 *мин*	Состав газа		Степень превращения		$\lg k_0$ H_2	$\lg k_0$ CO	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$ H_2	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$ CO
					H_2 в %	CO в %	H_2 в %	CO в %				
1	227	8,7	1,1	6,4	12,6	74,3	0,80	4,71	14,03	6,36	2,3	2,0
2	243	16,9	3,0	10,9	18,0	65,2	2,25	8,08	14,04	6,42	2,3	2,0
5	244	16,8	3,2	10,4	19,5	62,8	2,40	7,70	14,04	6,38	2,3	2,0
3	261	30,6	7,9	14,7	26,4	49,0	5,94	10,92	14,01	6,37	2,3	2,0
4	272	48,9	15,5	17,8	32,0	36,9	11,60	13,22	14,04	6,34	2,3	2,0

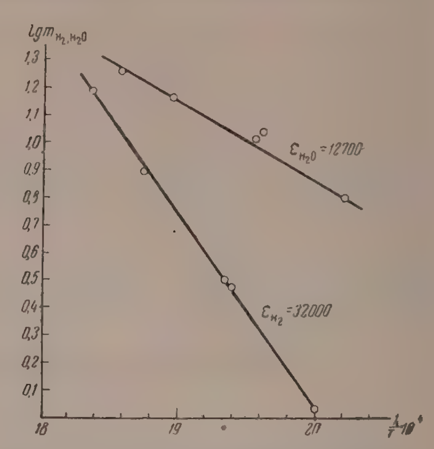
Дегидрогенизация метилциклогексана

Катализатор № 2, Cr_2O_3 — асбест

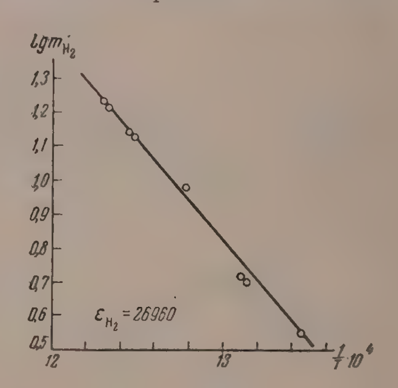
Дегидрогенизация метилциклогексана протекала в интервале температур 470—540°. В газе находился только водород. Энергия активации реакции дегидрогенизации метилциклогексана $\varepsilon_{H_2} = 27\,000$ *кал/мол*. Точки хорошо укладываются на прямую. Величина $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3{,}2$. На катализаторе № 2, Cr_2O_3 — асбест, эта реакция идет труднее, чем на катализаторе № 1; разница в энергиях активации составляет 5000 *кал/мол*. Результаты опытов сведены в табл. 4 и на фиг. 4.



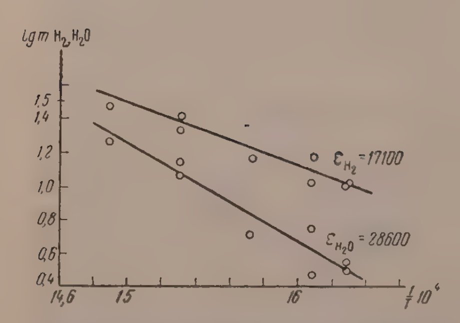
Фиг. 2. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта в зависимости от активности катализаторов: *1* и *2* — опыты 5—10; *3* — *4* — опыты 11—15; *5* — *6*—опыты 16 — 21 (табл. 2), катализатор № 1



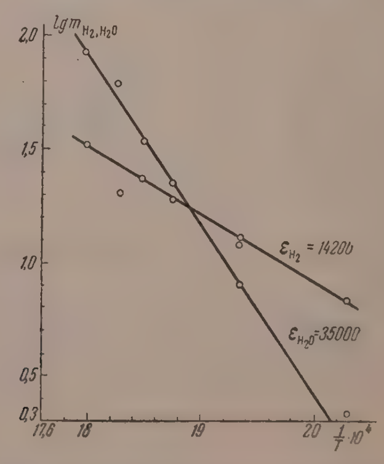
Фиг. 3. Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты, катализатор № 1



Фиг. 4. Дегидрогенизация метилциклогексана, катализатор № 2



Фиг. 5. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, катализатор № 2



Фиг. 6. Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты, катализатор № 2

Таблица 4

Дегидрогенизация метилциклогексана
(катализатор № 2. Cr_2O_3— асбест, 19,5 *г*, длина слоя 31 *см*, скорость пропускания 0,23 *мл/мин*, $\varepsilon_{H_2} = 27\,000$)

Опыты	Температура в °C	m_{H_2} *мл* H_2 в 1 *мин*	Степень превращения в %	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$
4	470	3,6	2,95	8,47	3,2
3	490	5,1	4,23	8,44	3,2
7	490	5,3	4,36	8,46	3,2
5	510	9,5	7,81	8,51	3,2
6	530	14,0	11,53	8,49	3,2
8	530	13,8	11,37	8,48	3,2
9	540	17,0	14,0	8,48	3,2

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Катализатор № 2, Cr_2O_3 — асбест

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта протекала в пределах 340—400°. Газ содержал водород от 60 до 78% и непредельные углеводороды от 22 до 40%. Всех других газов в сумме было не более 1%. Энергия активации реакции дегидрогенизации $\varepsilon_{H_2} = 17\,100$ *кал/мол*, а дегидратации $\varepsilon_{H_2O} = 28\,600$ *кал/мол*. На катализаторе № 2 энергии активации дегидрогенизации и дегидратации выше, чем на катализаторе № 1. Результаты опытов сведены в табл. 5 и на фиг. 5.

Таблица 5

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта
(катализатор № 2, Cr_2O_3—асбест, 10 *г*, длина слоя 17 *см*, скорость пропускания спирта 0,23 *мл/мин*, $\varepsilon_{H_2} = 17\,100$, $\varepsilon_{H_2O} = 28\,600$)

№ опыта	Температура в °C	m_{H_2O} *мл* C_nH_{2n} в 1 *мин*	m_{H_2} *мл* H_2 в 1 *мин*	Состав газа		Степень превращения		$\lg k_0$ C_nH_{2n}	$\lg k_0$ H_2	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0 \, C_nH_{2n}} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0 \, H_2} \cdot 10^{-3}$
				C_nH_{2n} в %	H_2 в %	C_nH_{2n} в %	H_2 в %				
5	341	3,1	10,4	23,0	77,0	4,48	15,02	10,68	7,11	2,7	2,4
8	341	3,6	10,4	26,0	74,0	5,25	15,02	10,75	7,11	2,6	2,4
7	349	5,6	14,5	28,0	72,0	8,13	20,94	10,81	7,18	2,6	2,4
12	349	2,9	10,8	21,4	78,6	4,23	15,60	10,53	7,05	2,7	2,4
11	363	5,2	15,0	25,9	74,1	7,56	21,66	10,56	7,06	2,7	2,4
4	380	11,9	25,7	31,8	68,2	17,26	37,11	10,66	7,14	2,7	2,4
9	380	14,3	25,2	36,1	63,9	20,45	36,10	10,74	7,13	2,7	2,4
10	398	18,9	31,6	37,2	62,8	27,10	45,60	10,60	7,07	2,7	2,4

Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты

Катализатор № 2, Cr_2O_3 — асбест

Разложение муравьиной кислоты на катализаторе № 2 в температурном интервале 244—283° идет в направлениях дегидратации и дегидрогенизации. В газообразных продуктах находились CO, CO_2 и H_2. Количество CO_2 и H_2 одинаковое. Энергия активации реакции дегидратации $\varepsilon_{H_2O} = 35\,000$ *кал/мол*, а дегидрогенизации $\varepsilon_{H_2} = 14\,200$ *кал/мол* (фиг. 6). Экспериментальные данные помещены в табл. 6.

Таблица 6

Дегидрогенизация и дегидратация муравьиной кислоты

(катализатор № 2, Cr_2O_3—асбест, 16 *г*, длина слоя 23 *см*, скорость кислоты 0,23 *мл/мин*)

Опыты	Температура в °C	$m_{H_2}\cdot 10$ *мл* H_2 в 1 *мин*	m_{CO} *мл* CO в 1 *мин*	Степень превращения		$\lg k_0$ H_2	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$ H_2	$\lg k_0$ CO	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$ CO
				H_2 в %	CO в %				
2	220	2,1	6,8	0,2	5,0	14,77	2,4	7,12	2,0
1	244	8,1	12,8	0,6	9,4	14,72	2,4	7,12	2,0
7	244	8,0	11,8	0,6	8,7	14,71	2,4	7,08	2,0
5	260	22,1	19,2	1,6	14,2	14,71	2,4	7,10	2,0
8	268	34,8	23,4	2,6	17,8	14,69	2,4	7,10	2,0
3	274	62,1	19,9	4,6	14,8	14,79	2,4	6,97	2,0
6	283	86,3	34,0	6,4	25,2	14,70	2,4	7,11	2,0

Определение энергий связи C, H и O с Cr_2O_3

Итак, на окиси хрома, полученной различными путями (катализатор № 1 и катализатор № 2), изучены реакции дегидрогенизации метилциклогексана и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и муравьиной кислоты. На основании полученных данных по энергиям активации этих реакций можно рассчитать энергии связи C, H и O с окисью хрома $Q_{ок}$, $Q_{ок}$ и $Q_{нк}$ по методу, предложенному Баландиным [1]. Все эти реакции, кроме дегидратации муравьиной кислоты,— дублетные; их индексы следующие:

1: >C—C< над H H — Дегидрогенизация $C_6H_{11}CH_3$

2: $(CH_3)_2$>C—O над H H — Дегидрогенизация i-C_3H_7OH

3: H_2C—C(CH_3)—H над H OH — Дегидратация i-C_3H_7OH

4: O=C—O над H H — Дегидрогенизация HCOOH

5: O=C над H OH — Дегидратация HCOOH

При дегидратации муравьиной кислоты изменяется валентность углерода, поэтому для расчета энергий связи энергию активации реакции дегидратации муравьиной кислоты в расчет не брали, поскольку для таких реакций мультиплетная теория еще не разработана. Индексы 2 и 4 одинаковые, заместители при углероде у них разные. Энергетические барьеры E этих реакций следующие:

$$E_1 = -2Q_{сн} + 2Q_{ск} + 2Q_{нк}$$

$$E_2 = -Q_{сн} - Q_{он} + Q_{ск} + Q_{ок} + 2Q_{нк}$$

$$E_3 = -Q_{сн} - Q_{со} + Q_{нк} + Q_{ок} + 2Q_{ск}$$

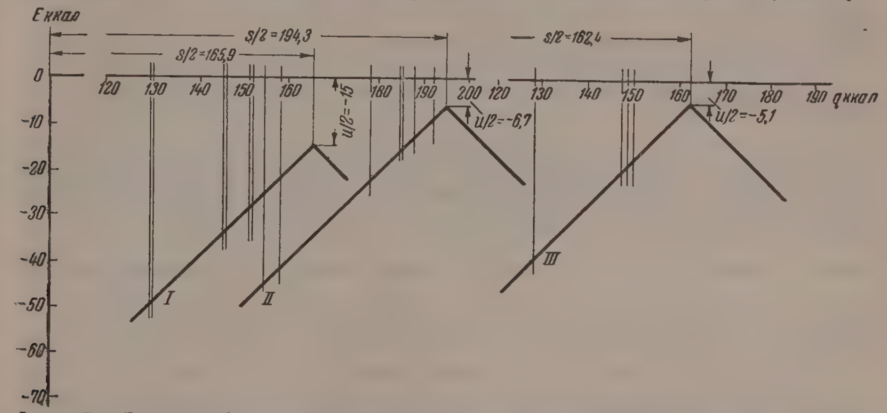
Решая эти уравнения, можно найти $Q_{нк}$, $Q_{ск}$, $Q_{ок}$

$$Q_{нк} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}E_1 + (E_2 - E_3) + \overbrace{Q_{сн} + Q_{он} - Q_{со}}^{124,0}\right]$$

$$Q_{ск} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}E_1 + (E_3 - E_2) + \overbrace{Q_{со} + Q_{сн} - Q_{он}}^{57,0}\right]$$

$$Q_{ок} = \frac{1}{2}\left[(E_2 + E_3) - \frac{3}{2}E_1 + \overbrace{Q_{со} + Q_{он} - Q_{сн}}^{97,2}\right]$$

Зная ε, можно вычислить E по формуле $\varepsilon = -{}^3/_4 E$, коэффициент ${}^3/_4$ показывает, что при реакции может происходить не полный разрыв связей, а их деформация. Зная энергии связи $Q_{\text{ск}}$, $Q_{\text{нк}}$ и $Q_{\text{ок}}$, можно рассчитать адсорбционные потенциалы q_1, q_2 и q_3 по формулам: $q_1 = 2Q_{\text{ск}} + 2Q_{\text{нк}}$; $q_2 = Q_{\text{ск}} + Q_{\text{ск}} + 2Q_{\text{нк}}$; $q_3 = Q_{\text{нк}} + Q_{\text{ок}} + 2\,Q_{\text{ск}}$, так как адсорбционные потенциалы q — это сумма всех энергий связи с катализатором, участвую-



Фиг. 7. Вулканообразные кривые: *I* — дегидрогенизация метилциклогексана; *II* — дегидрогенизация изопропилового спирта и муравьиной кислоты; *III* — дегидрогенизация изопропилового спирта

щих в данной реакции. Нанося величины адсорбционных потенциалов на вулканообразные кривые, можно судить об эффективности данного катализатора для той или другой реакции. Вулканообразные кривые (фиг. 7) строятся по величинам $s/2$ и $u/2$, где u — тепловой эффект реакции, а s — сумма энергий реагирующих связей. Например для реакции дегидрогенизации метилциклогексана $u_1 = -2Q_{\text{сн}} + Q_{\text{нн}} + Q_{\text{с=с}}$ (вторая связь); $s = 2Q_{\text{сн}} + Q_{\text{нн}} + Q_{\text{с=с}}$, аналогично можно найти u и s для других реакций.

Для всех изученных реакций величины адсорбционных потенциалов ближе подходят к вершинам вулканообразных кривых для катализатора № 1, чем для катализатора № 2 (фиг. 7). Это значит, что катализатор № 1 более активен, чем катализатор № 2, но менее способен к усовершенствованию. Это следует из того, что чем ближе к вершинам вулканообразных кривых подходит секущая адсорбционного потенциала, тем более активен катализатор; если секущая адсорбционного потенциала проходит через максимум кривых — это максимально активный катализатор для данной реакции. Следует отметить также, что более активный катализатор № 1 обладает меньшей энергией активации (чем катализатор № 2).

Для расчета энергий связи с катализатором, энергий связи между атомами в молекулах, принимающих участие в реакции, взяты, по данным Коттрелла [3], в *кал/мол* $Q_{\text{CH}} = 90{,}5$; $Q_{\text{OH}} = 110{,}6$; $Q_{\text{CO}} = 77{,}1$; для расчета величин u и s: $Q_{\text{HH}} = 104{,}2$; $Q_{\text{C=O}} = 83{,}4$ (вторая связь); $Q_{\text{O=C}} = 46{,}9$ (вторая связь).

В табл. 7 даны величины энергий активации, энергий связи с катализатором и адсорбционные потенциалы на катализаторах № 1 — Cr_2O_3 из азотнокислого хрома, осажденного аммиаком, № 2 — Cr_2O_3 — асбест из азотнокислого хрома, осажденного содой. Для сравнения приведены результаты, описанные нами ранее [2] с катализатором № 3 — Cr_2O_3, полученным из азотнокислого хрома осаждением содой. Как видно, изменение природы осаждающего реагента, т. е. замена осадителя соды на аммиак, сильно меняет величины энергий активации для реакции дегидрогенизации метилциклогексана, для катализатора № 1 $\varepsilon_1 = 22{,}0$, для катализа-

Таблица 7

Энергии активации ε, энергии связи с катализатором Q_{AK} и адсорбционные потенциалы q в *ккал/мол* на окиси хрома различного способа приготовления

Дегидрогенизация углеводорода ε_1	Дегидрогенизация спирта и кислоты ε_2	Дегидратация спирта ε_3	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	q_1	q_2	q_3	E_1	E_2	E_3
$CH_3C_6H_{11}$	i-C_3H_7OH		Катализатор № 1, Cr_2O_3, осадитель аммиак								
22,0	12,35	13,9	55,8	20,0	52,9	151,6	184,7	148,7	29,3	16,5	18,6
22,0	11,8	15,2	57,0	18,8	52,4	151,6	185,2	147,0	29,3	15,7	20,3
22,0	9,8	15,3	58,4	17,5	53,7	151,8	188,0	147,0	29,3	13,1	20,4
$CH_3C_6H_{11}$	HCOOH	i-C_3H_7OH	Катализатор № 1, Cr_2O_3, осадитель аммиак								
22,0	32,0	15,3	43,6	32,2	39,0	151,6	158,4	147,0	29,3	42,6	20,4
$CH_3C_6H_{11}$	i-C_3H_7OH		Катализатор № 2, Cr_2O_3 — асбест, осадитель сода								
27,0	17,1	28,6	60,7	11,9	44,9	145,2	178,2	129,4	36,0	22,8	38,1
$CH_3C_6H_{11}$	HCOOH	i-C_3H_7OH	Катализатор № 2, Cr_2O_3 — асбест, осадитель сода								
27,0	35,0	28,6	49,1	23,4	33,2	145,0	154,8	129,1	36,0	46,0	38,1
$CH_3C_6H_{11}$	i-C_3H_7OH		Катализатор № 3, Cr_2O_3, осадитель сода								
38,0	6,4	13,1	53,9	11,3	73,5	130,4	192,6	150,0	50,6	8,5	17,5
38,6	6,7	15,0	54,7	10,0	72,6	129,4	192,0	147,3	51,5	8,9	20,2

$s_1/2 = 165,9$; $u_1/2 = -15,0$; $s_2/2 = 194,3$; $u_2/2 = -6,7$; $s_3/2 = 162,4$; $u_3/2 = -5,1$

тора № 3 ε_1 = 38,0 и 38,6 — изменение на 16—17 *ккал/мол.* Для реакции дегидрогенизации изопропилового спирта для катализатора № 1 ε_2 = 12,35; 11,8 и 9,8, а для катализатора № 3 ε_2 = 6,4 и 6,7. Почти совсем не изменяется энергия активации реакции дегидратации i-C_3H_2OH: для катализатора № 1 ε_3 = 13,9; 15,2; 15,3; для катализатора № 3 ε_3 = 13,1 и 15,0. Это может происходить потому, что реакции дегидрогенизации и дегидратации спирта протекают на разных активных центрах.

Так же неодинаково изменяются величины энергий связи с катализатором. $Q_{НК}$ изменяется незначительно, максимально на 4 *ккал/мол;* больше всего $Q_{НК}$ для катализатора № 1. Энергия связи $Q_{СК}$ изменяется сильнее, чем $Q_{НК}$, для катализатора № 1 она равна 20,0, 18,8 и 17,5 *ккал/мол*, а для катализатора № 3 11,3 и 10,0 *ккал/мол*; максимальное изменение составляет 10 *ккал/мол.* Сильно изменяется энергия связи $Q_{ОК}$, для катализатора № 1 она равна 52,9; 52,4 и 53,7 *ккал/мол*, для катализатора № 3 равна 73,5 и 72,6 *ккал/мол*, т. е. максимальное изменение составляет 21 *ккал/мол.* О влиянии асбеста как носителя можно судить из сравнения данных, полученных с катализаторами № 2 и 3. Энергии активации реакции дегидрогенизации метилциклогексана на катализаторе № 2 ε_1 = 27,0 *ккал/мол*, а на катализаторе № 3 ε_1 = 38,0 и 38,6 *ккал/мол*, т. е. больше на 11—12 *ккал/мол* на катализаторе № 3, чем на катализаторе № 2.

Для реакции дегидрогенизации изопропилового спирта на катализаторе № 2 ε_2 = 17,1 *ккал/мол*, на катализаторе № 3 ε_2 = 6,4 и 6,7 *ккал/мол*, т. е. меньше приблизительно на 11 *ккал/мол* для катализа-

тора № 3. Так же изменилась энергия активации реакция дегидратации спирта для катализатора № 2 $\varepsilon_3 = 28{,}6$ *ккал/мол,* а для катализатора № 3 $\varepsilon_3 = 13{,}1$ и 15,0 *ккал/мол,* т. е. ε_3 на 13,6 и 15,5 *ккал/мол* меньше на катализаторе № 3, чем на катализаторе № 2. Введение носителя — асбеста — для катализаторов № 2 изменило энергии связи с катализатором по сравнению с катализатором № 3 в сторону увеличения для связи $Q_{\text{нк}}$ на 6—7 *ккал/мол*; мало меняется энергия связи $Q_{\text{ск}}$; максимально — на 1,9 *ккал/мол* увеличилась для катализатора № 2 и сильно изменилась энергия связи $Q_{\text{ок}}$, она на 28,6 *ккал/мол* меньше для катализатора № 2, чем для катализатора № 3. Связь $Q_{\text{ок}}$ оказалась наиболее чувствительной к введению носителя.

Катализаторы № 1, 2 и 3 резко отличаются друг от друга, как это видно из адсорбционных потенциалов и из их местоположения на вулканообразных кривых (фиг. 7), где *I* — кривая дегидрогенизации метилциклогексана; *II* — дегидрогенизация изопропилового спирта и муравьиной кислоты; *III* — дегидратации спирта.

Таким образом, природа осадителя и носителя может сильно изменить энергии связи с катализаторами.

Влияние зарамочных заместителей видно из сравнения между собой энергий связи реагирующих атомов с катализатором, полученных из данных по дегидрогенизации азопропилового спирта и дегидрогенизации муравьиной кислоты (на катализаторах № 1 и 2). Индексы этих реакций одинаковые, по заместители при углероде разные (см. выше). При изменении заместителей величины всех энергий связи с катализатором изменились как для катализатора № 1, так и для катализатора № 2 (табл. 7), а следовательно изменились и адсорбционные потенциалы q. Таким образом. энергии связи и адсорбционные потенциалы зависят не только от природы катализатора, но и от природы заместителей в реагирующей молекуле. Очевидпо, в случае муравьиной кислоты сильно сказывается влияние карбонильного кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Определены энергии активации реакции дегидрогенизации метилциклогексана, изопропилового спирта и муравьиной кислоты и дегидратации изопропилового спирта и муравьиной кислоты на окиси хрома различного способа приготовления. Из этих данных найдены энергии связи водорода, углерода и кислорода с поверхностью окиси хрома.

2. Исследовано влияние на эти величины структуры молекул и способа приготовления катализатора для указанных реакций.

Московский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖОХ **16**, 793 (1946).
2. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ДАН **94**, 49 (1954).
3. Т. Коттрелл, Прочность химической связи, ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. И. ИВАНОВ, О. П. ГОЛОВА и А. М. ПАХОМОВ

О ГЛАВНОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

Химизм термического распада целлюлозы представляет большой научный интерес. Нами был подвергнут систематическому изучению термический распад целлюлозы в вакууме с целью выяснения главного направления происходящих реакций. Было исследовано влияние на термический распад многих факторов: окислительных процессов, гидролиза, величины молекулярного веса, химической неоднородности и структуры целлюлозы, условий — температуры, величины вакуума и др.

Еще в 1918 г. Пикте [1] провел опыты по термическому распаду целлюлозы в вакууме и впервые выделил из многочисленных продуктов распада левоглюкозан (1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозу) с выходом ~30%. Это соединение сохраняет химический состав целлюлозного звена (I), но отличается от него положением гидроксильных групп (вместе 6 у 4 углеродного атома) и кислородного мостика, переместившегося из положения 1—4 в положение 1—6 (II).

H OH H OH
HO
OH H H OH H H
H H
H O O H O
CH$_2$OH CH$_2$—O
(I) (II)

По Ирвину и Олдхаму [2], которые использовали данные Каррера [3], образование левоглюкозана при термическом распаде целлюлозы идет через образование глюкозы, которая в этих условиях дегидратируется до левоглюкозана. Этот взгляд является господствующим в химии целлюлозы и излагается в монографиях по химии целлюлозы [4] и учебниках по органической химии [5]. Коршак [6], излагая термический распад высокополимеров, отмечает, что высокополимеры, содержащие гидроксильные группы, в том числе целлюлоза и крахмал, при термическом распаде дегидратируются с образованием смеси продуктов глубокого распада.

Оценка значения гидролиза при термическом распаде целлюлозы до левоглюкозана нами была проверена тремя путями: 1) были приготовлены относительно легко гидролизующиеся целлюлозы (типа гидратцеллюлозы), термический распад которых привел к низкому выходу левоглюкозана; 2) были поставлены опыты термического разложения целлюлозы в присутствии воды; при этом установлено, что выход левоглюкозана не увеличивается; 3) в образцы целлюлозы запрессовывалась глюкоза (2—20%), рассматривая глюкозу как промежуточное соединение, выход левоглюкозана значительно понизился. Принимая во внимание эти данные в результате проведенных нами исследований найдены условия, при которых выход левоглюкозана составлял 60% и выше. Этот выход подтвержден нами многочисленными опытами. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Таблица

Данные о выходах левоглюкозана в зависимости от условий опыта

Наименование целлюлозного препарата	Условия опыта	Выход левоглюкозана в %
Хлопковая целлюлоза	В вакууме	60
Хлопковая целлюлоза	В вакууме, в присутствии воды	58—60
Хлопковая целлюлоза	В вакууме, в присутствии глюкозы	25—30
Легко гидролизующаяся целлюлоза (гидратцеллюлоза)	В вакууме	5—14

Полученные результаты доказывают, что главным направлением реакции термического распада целлюлозы в вакууме является распад целлюлозы по наиболее

слабым 1—4 глюкозидным связям на элементарные фрагменты с последующей их изомеризацией в левоглюкозан. Нами проводятся дальнейшие исследования по изучению распада целлюлозы до левоглюкозана для достижения выходов, близких к теоретическому. Полученные нами данные открывают новые пути научной трактовки термического распада органических соединений, в особенности углеводов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при термическом распаде целлюлозы выход левоглюкозана достигает 60% и выше.

2. Процессы гидролиза, окисления и дегидратации при термическом распаде целлюлозы являются побочными.

3. Главным направлением реакции термического распада целлюлозы в вакууме является ее распад по глюкозидным связям 1—4 до элементарных фрагментов, изомеризующихся в левоглюкозан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Pictet, J. Sarasin, Helv. 1, 87 (1918).
2. J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, J. Soc. Chem. Ind. 119, 1744 (1921).
3. P. Karrer, Helv. 3, 258 (1920).
4. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, 1953, стр. 220.
5. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, 1953, 1, стр. 624.
6. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 96.

Г. А. ТАРАСОВА, Г. С. ТАЙЦ и А. Ф. ПЛАТЭ

СИНТЕЗ 2-ЦИКЛОПЕНТИЛОКТАНА и 5,5-ДИМЕТИЛУНДЕКАНА

При разработке методов исследования лигроинов в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР был синтезирован ряд углеводородов в качестве эталонов с целью изучения их спектров комбинационного рассеяния. В настоящем сообщении описано получение двух углеводородов с тринадцатью атомами углерода, а именно: циклопентанового углеводорода с разветвленной боковой цепью — 2-циклопентилоктана и парафинового углеводорода с четвертичным атомом углерода — 5,5-диметилундекана. Оба эти углеводорода в литературе не описаны.

2-Циклопентилоктан. Наиболее удобным способом получения однозамещенных гомологов циклопентана с разветвленной боковой цепью является гидрирование соответственных фульвенов. Этот способ применялся рядом авторов [1]; наилучшие результаты при гидрировании фульвенов (выход 90—95%) были получены Казанским и Терентьевой [2], которые проводили гидрирование на холоду под давлением водорода в присутствии никеля Ренея. По этому способу нами и был получен 2-циклопентилоктан, исходя из метилгексилфульвена, который в свою очередь был синтезирован, по Тиле [3], конденсацией метилгексилкетона с циклопентадиеном

$$(CH_3)(n\text{-}C_6H_{13})C{=}O + H_2C\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)(n\text{-}C_6H_{13})C{=}C\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix} \xrightarrow{+H_2}$$

$$\longrightarrow (CH_3)(n\text{-}C_6H_{13})CH{-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ |\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}$$

5,5-Диметилундекан. Этот углеводород был получен из бромистого н. бутилмагния и 2-хлор-2-метилоктана в присутствии сулемы. Хлорид был в свою очередь получен из соответственного спирта — диметил-н.гексилкарбинола, который был синтезирован реакцией Гриньяра из бромистого н.гексилмагния и ацетона

$$n\text{-}C_6H_{13}MgBr + (CH_3)_2CO \rightarrow n\text{-}C_6H_{13}C(CH_3)_2OH \xrightarrow{+HCl} n\text{-}C_6H_{13}C(CH_3)_2Cl$$

$$n\text{-}C_4H_9MgBr + n\text{-}C_6H_{13}C(CH_3)_2Cl \xrightarrow{HgCl_2} n\text{-}C_4H_9C(CH_3)_2\,C_6H_{13}\text{-}n$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метил-н.гексилкетон после очистки через бисульфитное производное имел свойства: т. кип. 173,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4156; d_4^{20} 0,8186. Литературные данные [4]: т. кип. 172,6—173,1° (752 *мм*); n_D^{20} 1,41613; d_4^{20} 0,8185.

Циклопентадиен получался деполимеризацией его димера и имел следующие свойства: т. кип. 39—42°; n_D^{20} 1,4445.

Метил-н.гексилфульвен. К этилату натрия, полученному из 33 *г* металлического натрия (1,43 *мол*) и 465 *мл* абсолютного спирта, по каплям, при 10—14° прибавлялась смесь 178 *г* (1,39 *мол*) метил-н. гексилкетона и 100 *г* (1,51 *мол*) циклопентадиена. После стояния в течение часа смесь была вылита в холодную воду (1 *л*), верхний слой был отделен и промыт водой для удаления щелочи. Фульвен, окрашенный в желтый цвет, был перегнан с перегретым паром, отделен от воды, быстро высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме: т. кип. 94—96° (3 *мм*); выход 64,1 *г* (44,3% от теорет.).

2-Циклопентилоктан. Немедленно после перегонки фульвен был загружен во вращающийся автоклав и прогидрирован в присутствии скелетного никеля при начальном давлении водорода 110 *атм* и комнатной температуре в растворе этилового спирта. После падения давления до 50—60 *атм* производилась подкачка водорода. Гидрированный углеводород был перегнан с паром, кипятился с металлическим натрием и многократно взбалтывался с концентрированной серной кислотой и раствором бисульфита натрия. Затем 2-циклопентилоктан был пропущен через колонку с силикагелем и перегнан в вакууме с колонкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Основная масса имела следующие свойства: т. кип. 236,0—236,5° (760 *мм*); 120,5° (19 *мм*), n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 0,8118; найдено *MR* 60,03; вычислено для $C_{13}H_{26}$ *MR* 60,03; выход 2-циклопентилоктана ~70%.

н.Гексилбромид. Из 112 *г* (1,1 *мол*) н.гексилового спирта [т. кип. 157,8—158,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,8184] 480 *г* 48%-ной бромистоводородной кислоты и 68 *мл* концентрированной серной кислоты было получено 167 *г* н.гексилбромида: т. кип 53,7—54,7° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4472; d_4^{20} 1,1727. Литературные данные [5]: т. кип. 153,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 1,1748.

Диметил-н.гексилкарбинол. Третичный спирт был получен по реакции Гриньяра из н.гексилмагнийбромида и ацетона, предварительно перегнанного на колонке в 30 теоретических тарелок. После трехкратного фракционирования из колбы Фаворского выход составил 87,5%; свойства его: т. кип. 91,0—91,5° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4281; d_4^{20} 0,8239; найдено *MR* 45,04; вычислено для $C_9H_{20}O$ *MR* 45,29. Литературные данные [6]: т. кип. 82—85° (20 *мм*); n_D^{20} 1,427.

2-Хлор-2-метилоктан. Диметил-н.гексилкарбинол насыщался на холоду газообразным хлористым водородом, пока привес не достигал нужной величины: выход 88,8%; т. кип. 66,4—67,1° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8566; найдено *MR* 49,01; вычислено для $C_9H_{19}Cl$ *MR* 48,63. Препарат в литературе не описан.

5,5-Диметилундекан. Реактив Гриньяра был приготовлен из 264,3 *г* (93 *мол*) н.бутилбромида и 46,93 *г* (1,93 *г-атом*) магния в эфирном растворе после чего было прибавлено 10 *г* сулемы, а затем 157,5 *г* (0,97 *мол*) 2-хлор-2-метилоктана при температуре 20—22°. К концу прибавления было заметно выделение газа, и масса загустела. После обычной обработки эфир был отогнан, и остаток обработан при нагревании металлическим натрием для того, чтобы освободиться от солей ртути. После разгонки в вакууме оказалось, что в головной фракции содержится 2-метилоктен-2. 5,5-Диметил ундекан был освобожден от примесей олефинов путем хроматографической адсорбции на силикагеле и перегнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок в вакууме. Основная фракция имела свойства: т. кип. 101,0° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4272; d_4^{20} 0,7601; найдено *MR* 62,25; вычислено для $C_{13}H_{28}$ *MR* 62,23. Выход чистого препарата составил 34 *г*, т. е. ~ 20% от теорет., считая на 2-хлор-2 метилоктан.

ВЫВОДЫ

Описаны синтез и свойства полученных впервые 2-циклопентилоктана и 5,5-диметилундекана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и К. М. Гнатенко, ЖОХ 6, 1953 (1936); Б. А. Казанский и Г. Т. Татевосян, ЖОХ 9, 2248 (1939); Б. А. Казанский и Ф. Н. Гаханов, ДАН 64, № 4, 52 (1949); H. Pines, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 61, 1076 (1939); G. Crane, C. Boord, A. Henne, J. Am. Chem. Soc. 67, 1237 (1945).
2. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, Синтезы органических соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 97.
3. J. Thiele, Ber. 33, 671 (1900); J. Thiele, H. Balhorn, Ann. 348, I (1906).
4. I. W. Brühl, Ann. 203, 29 (1880).
5. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 1943, 636.
6. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 257 (1938).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН, В. Л. ВИНОГРАДОВ и В. А. НЕТЕРМАН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛ (АРИЛ) ДИХЛОРСИЛАНОВ СО СПИРТАМИ

Взаимодействие алкил-(арил)-галоидсиланов $RnSiHmX_{4}-(n+m)$ с органическими спиртами в литературе не описано. Как нами установлено, при взаимодействии метил- и этилдихлорсиланов $RSiHCl_2$, где $R=CH_3$, C_2H_5 с этиловым и бутиловым спиртами образуются алкилхлоралкокси $RSiH(Cl)(OR)$, алкилдиалкокси $RSiH(OR')_2$ и алкилтриалкоксисиланы $RSi(OR')_3$ в зависимости от количества взятого в реакцию спирта. Образование этих продуктов можно выразить схемами:

$$RSiHX_2 + R'OH \rightarrow RSiH(OR')X + HX. \quad (1)$$

$$RSiHX_2 + 2R'OH \rightarrow RSiH(OR')_2 + 2HX. \quad (2)$$

$$RSiHX_2 + 3R'OH \rightarrow RSi(OR')_3 + 2HX + H_2. \quad (3)$$

Таким образом, при соотношении алкилгалоидсилан : спирт 1 : 1 образуются алкилгалоидалкокси- [уравнение (1)], при 1 : 2 — алкилдиалкокси- [уравнение (2)], при 1 : 3 и избытке спирта — алкилтриалкоксисиланы [уравнение (3)]. В последнем случае этерифицируется и водородный атом алкилдигалоидсиланов с образованием алкилтриалкоксисиланов. Образование этих соединений можно представить также следующими уравнениями, которые отражают последовательное получение указанных выше продуктов:

$$RSiHX_2 + R'OH \rightarrow RSiH(OR')X + HX. \quad (4)$$

$$RSiH(OR')X + R'OH \rightarrow RSiH(OR')_2 + HX. \quad (5)$$

$$RSiH(OR')_2 + R'OH \rightarrow RSi(OR')_3 + H_2. \quad (6)$$

или

$$RSiHX_2 \xrightarrow{R'OH} RSiH(OR')X \xrightarrow{R'OH} RSiH(OR')_2 \xrightarrow{R'OH} RSi(OR')_3$$

Промежуточные соединения были выделены нами фракционированием из продуктов реакции хлорсилана с избытком спирта [уравнение (3)], так и при недостатке последнего [уравнения (1) и (2)]. Проделанными исследованиями установлена высокая реакционная способность водородного атома алкил (арил) галоидсиланов. Ранее нами был установлен легкий гидролиз водородного атома в щелочной среде с образованием твердых высокомолекулярных продуктов предполагаемого строения

```
       R         R
       |         |
   O—Si — O — Si — O —
       |         |
       O         O
       |         |
 — O — Si — O — Si — O
       |         |
       R         R
```

Высокая реакционная способность водородсодержащих соединений была установлена разработанной нами [1] реакцией винилирования: $RSiHX_2 + CH \equiv CH \rightarrow R(CH=CH_2)SiX_2$. Был показан также гидролиз в мягких условиях соединений R_2SiHCl, приводящий

к образованию соответствующих силанолов [2]. Алкилгалоидалкокси-алкилдиалкокси- и алкилтриалкоксисиланы представляют собой подвижные жидкости с резким запахом; перегоняются без разложения только в вакууме. Алкилгалоидалкоксисиланы легко гидролизуются и дымят на воздухе. Фракционирование продуктов реакции производилось нами на ректификационной колонке 20 теоретических тарелок с металлической насадкой, в вакууме, в токе сухого азота. Некоторые свойства полученных соединений приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение этилбутоксихлорсилана $C_2H_5SiH(Cl)(OCH_4H_9\text{-}n)$. В трехгорлую колбу, охлаждаемую льдом с солью, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 129,0 *г* этилсиландихлорида * [т. кип. 74—76° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4216], а затем по каплям вводили 79,04 *г* бутилового спирта. После введения реакционная смесь нагревалась до прекращения выделения хлористого водорода (30—40 *мин*) Температура кипения продуктов реакции поднималась до 80—90°. После фракционирования продуктов было выделено 116,8 *г* (выход 85,0% от теорет.) этилбутоксихлорсилана, 8,4 *г* с этилдибутоксисилана, 10,4 *г* этилтрибутоксисилана и 18,0 *г* высоковязких смолообразных продуктов.

2. Получение метилдибутоксисилана $CH_3SiH(OC_4H_9\text{-}n)_2$ и метилтрибутоксисилана $CH_3Si(OC_4H_9\text{-}n)_3$. Синтез проводился так, как описано выше. Для получения метилдибутоксисилана было взято 115,0 *г* метилдихлорсилана (1 *г-мол*) и 148,0 *г* (2 *г-мол*) бутилового спирта. После фракционирования было получено 95,1 *г* (выход 50,2% от теорет.) метилдибутоксисилана, 11,4 *г* метилтрибутоксисилана и 50,3 *г* высококипящих вязких продуктов. Для получения метилтрибутоксисилана было взято 115,0 *г* (1 *г-мол*) метилдихлорсилана и 225,0 *г* (3 *г-мол*) бутилового спирта. После введения спирта продукты нагревались до кипения 10—12 *ч*. Температура кипения продуктов поднималась до 160—180°. После фракционирования было получено: 5,6 *г* метилбутокси-

* Метил и этилсиландихлориды CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ выделялись нами фракционированием полученных продуктов прямого синтеза алкилгалоидсиланов, пропусканием соответствующих алкилхлоридов над контактной массой меди и кремния [5].

Таблица

№ по пор.	Наименование соединений	Формула	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	C в % найдено	C в % вычислено	H в % найдено	H в % вычислено	Si в % найдено	Si в % вычислено	Cl в % найдено	Cl в % вычислено	Выход в % от теорет.
1	Этилбутоксихлорсилан *	$C_2H_5SiH(Cl)(OC_4H_9\text{-}n)$	60,0 (34,5)	1,4126	0,9285	44,71	44,82	43,15 43,20	43,26	8,93 8,97	9,00	16,75 16,80	16,86	21,00 20,91	21,28	85,0
2	Метилдибутоксисилан *	$CH_3SiH(OC_4H_9\text{-}n)_2$	80,0 (8,5)	1,4040	0,8485	55,03	55,21	56,65 56,70	56,77	11,46 11,56	11,56	14,65 14,70	14,75	—	—	50,2
3	Метилтрибутоксисилан **	$CH_3Si(OC_4H_9\text{-}n)_3$	114,5 (7,5)—115 (8,0)	1,4118	0,8776	74,39	74,23	59,74 59,52	59,47	11,73 11,69	11,43	10,71 10,46	10,74	—	—	44,0
4	Этилдибутоксисилан *	$C_2H_5SiH(OC_4H_9\text{-}n)_2$	89 (19)—90,5 (19)	1,4085	0,8465	59,58	59,84	59,04 59,11	58,81	12,08 12,01	11,76	13,37 13,43	13,75	—	—	35,0
5	Этилтрибутоксисилан ***	$C_2H_5SiH(OC_4H_9\text{-}n)_3$	134 (16)—135 (17)	1,4140	0,8783	78,67	78,86	60,65 60,75	60,81	11,47 11,57	11,57	10,00 10,01	10,12	—	—	65,0

* Получены впервые.

** Литературные данные для метилтрибутоксисилана: т. кип. 115° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4106; d_4^{20} 0,8775 [3].

*** Литературные данные для этилтрибутоксисилана: т. кип. 235—238°; n_D 1,4128; [4].

хлорсилана (выход 3,7% от теорет., считая на хлорид), 18,9 *г* (выход 10% от теорет., считая на взятый хлорид) метилдибутоксисилана, 115,5 *г* (выход 44,0%) метилтрибутоксилана и 56,7 *г* высококипящих смолистых продуктов. Высококипящие продукты являются конденсированными высокомолекулярными продуктами; слабо растворимы в эфирах и хорошо растворимы в спиртах.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии водородсодержащих алкилдихлорсиланов со спиртами, взятыми в соотношении 1 : 1, образуются в основном алкилалкоксигалоидсиланы $RSiH(Cl)(OR')$, при соотношении 1 : 2 — алкилдиалкоксисиланы $RSiH(OR')_2$, а при соотношении 1 : 3 или избытке спирта — алкилтриалкоксиланы $RSi(OR')_3$.
2. Водородный атом таких алкилгалоидсиланов легко этерифицируется.
3. Предложена ступенчатая схема этерификации, которая является справедливой и для водородсодержащих алкил (арил) галоидсиланов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, № 1, 113 (1956).
2. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Рогов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1062.
3. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 138 (1946).
4. H. W. Post, Ch. H. Hofrichter, J. Org. Chem. 5, 443 (1940).
5. К. А. Андрианов и Д. А. Кочкин, Авт. свид. № 71050 (1947); Бюлл. изобрет. № 4, 16 (1948); Авт. свид. № 9517, (1949).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ШИХИЕВ и Н. В. КОМАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Настоящее исследование является продолжением наших исследований в области синтеза и превращений кремнеорганических γ-спиртов. В предыдущих наших работах [1—3] были изучены синтез и превращения первичных кремнеорганических γ-спиртов. В настоящем исследовании рассматривается синтез и превращения кремнеорганических третичных ацетиленовых γ-спиртов. Синтез спиртов проведен на основе реакции взаимодействия магнийорганического комплекса Иоцича [4] с триалкилхлорсиланами по схеме:

$$R_2C(OH)C{\equiv}CH \xrightarrow{2C_2H_5MgBr} R_2C(OMgBr)C{\equiv}CMgBr \xleftarrow{R-CO-R} BrMgC{\equiv}CMgBr$$

$$R_2C(OMgBr)C{\equiv}CMgBr \xrightarrow{R_3'SiCl} R_3'SiC{\equiv}C-C(OH)R_2$$

Строение полученных кремнеорганических ацетиленовых γ-спиртов доказано ступенчатым гидрированием и реакцией ацетализации по схеме:

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}C-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow[Pd/CaCO_3]{H_2} (CH_3)_3SiCH{=}CH-C(OH)(CH_3)-CH_3$$

$$(CH_3)_3SiCH{=}CH-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow[Ni-Ренея]{H_2} (CH_3)_3SiCH_2CH_2C(OH)(CH_3)-CH_3 \quad (II)$$

$$(CH_3)_3SiC{\equiv}C-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{C_4H_9OCH{=}CH_2} CH_3-CH(OC_4H_9)-O-C(CH_3)_2-C{\equiv}CSi(CH_3)_3 \quad (I)$$

Таблица

Физико-химические константы полученных кремнеорганических соединений

Формула	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		C в %		H в %		Si в %		Выход в %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$(CH_3)_3SiC\equiv C-C(OH)CH_3$ $\vert$ CH_3	71 (18) т. пл. 42—42,5°					61,56 61,75	61,50	10,25 10,24	10,32	17,85 17,75	17,98	62
$CH_3-CH\diagup^{OC_4H_9}_{\diagdown O-C(CH_3)_2-C\equiv CSi(CH)_3}$	85—86 (3)	1,4331	0,8541	79,61	78,51	65,10 65,07	65,56	10,80 10,88	11,00	10,70 10,70	10,95	66,4
$(CH_3)_3SiCH=CH-C(OH)-CH_3$ $\vert$ CH_3	72—73 (23,5)	1,4430	0,8377	50,10	49,88	60,95 61,06	60,69	11,33 11,47	11,46	17,46 17,49	17,74	95,7
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C(OH)CH_3$ $\vert$ CH_3	56 (6)	1,4319	0,8265	50,30	50,35	60,30 60,50	59,92	12,57 12,54	12,57	17,31 17,50	17,52	92,8
$(C_2H_5)_2Si-C\equiv C-C(OH)-CH_3$ $\vert$ $\vert$ CH_3 CH_3	79 (6)	1,4522	0,8614	57,74	58,00	65,51 65,40	65,15	10,87 10,95	10,94	15,27 15,18	15,24	71,2
$(C_2H_5)_2Si-CH=CHC(OH)CH_3$ $\vert$ $\vert$ CH_3 CH_3	77 (6,5)	1,4512	0,8568	58,59	59,14	64,50 64,75	64,43	10,89 10,85	11,00	15,21 15,10	15,07	96,3
$(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2C(OH)CH_3$ $\vert$ $\vert$ CH_3 CH_3	80 (6)	1,4461	0,8349	60,18	59,61	63,70 63,82	63,77	12,92 12,89	12,85	14,27 14,50	14,92	94,6

физико-химические константы полученного нами γ-спирта (II) совпадают с данными, описанными в литературе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез 4-триметилсилил-2-метилбутин-3-ола-2. К гриньяровскому реагенту (приготовленному из 24,3 *г* магния и 109 *г* бромистого этила) при охлаждении и энергичном перемешивании было прибавлено 42 *г* (0,5 *г-мол*) диметилацетиленилкарбинола. Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 *ч*. На следующий день после внесения в реакционную смесь катализатора (0,5 *г* Cu_2Cl_2 + 1,0 *г* HgCl) при охлаждении прибавлено по каплям 54 *г* (0,5 *г-мол*) триметилхлорсилана. После этого реакционная смесь перемешивалась в течение 3 *ч* при комнатной температуре и 6 *ч* при нагревании на водяной бане. Затем реакционная смесь была разложена 10%-ной соляной кислотой, нейтрализована раствором соды, водный слой отделен от эфирного; последний трижды промыт водой и просушен над прокаленным поташом. При перегонке твердого остатка, полученного после отгонки эфира, выделено 48,6 *г* вещества с т. кип. 71° (8 *мм*); выход 62%. Полученный нами продукт представлял собой белые игольчатые кристаллы с т. пл. 42—42,5°, хорошо растворимые в органических растворителях и совершенно не растворимые в воде. С аммиачным раствором $AgNO_3$ осадка не дает; реагирует с металлическим натрием. При исследовании получены следующие данные:

	Найдено %:	C 61,56; 61,75;	H 10,25; 10,24;	Si 17,85; 17,75
$C_8H_{16}SiO$.	Вычислено %:	C 61,50;	H 10,32;	Si 17,98

Полученные данные соответствуют вышеприведенному кремнеорганическому ацетиленовому спирту.

2. Синтез ацетиленового кремнеорганического ацеталя. К смеси 15,63 *г* (0,1 *г-мол*) 4-триметилсилил-2-метилбутин-3 ола-2 и 9,1 *г* (0,1 *г-мол*) винилбутилового эфира при энергичном перемешивании было прибавлено 0,2 *мл* 33%-ной соляной кислоты. Температура реакционной смеси при этом поднялась до 86°. После этого реакционная смесь нагревалась в течение 30 *мин* при 90° и оставалась на ночь. На следующий день после нейтрализации прокаленным поташом подвергалась перегонке. В результате трехкратной перегонки выделено 16,5 *г* вещества (выход 66,4%) с т. кип. 85—86° (3); n_D^{20} 1,4331; d_4^{20} 0,8541. Полученные результаты соответствуют вышеприведенному ацетиленовому кремнеорганическому ацеталю.

Гидролиз ацеталя. Гидролиз проводился путем 6-часового кипячения в ампуле навески исследуемого ацеталя (0,1—0,2 *г*) с 2%-ной H_2SO_4. Определение ацетальдегида проводилось бисульфитным методом [8]. Найдено ацетальдегида 93,8 и 92,1%.

3. Синтез 4-триметилсилил-2-метилбутен-3-ола-2. 4-Триметилсилил-2-метилбутен-3-ола-2 получен при ступенчатом гидрировании 4-триметилсилил-2-метилбутин-3-ола-2 в утке в среде этанола над палладиевым катализатором, приготовленным по Бушу [6]. Для гидрирования было взято 10 *г* кремнеорганического ацетиленового спирта и 1,0 *г* катализатора. Поглотилось 1420 *мл* водорода (теоретически для гидрирования до двойной связи необходимо 1434 *мл* водорода). Продукт гидрирования был отфильтрован от катализатора, промыт водой от этилового спирта, просушен над Na_2SO_4 и перегнан. Получено 9,4 *г* вещества с т. кип. 72—73° (23,5 *мм*); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,8377; выход 95,7%.

4. Синтез 4-триметилсилил-2-метилбутанола-2. 4-Триметилсилил-2-метилбутанол-2 получен гидрированием соответствующего этиленового спирта над скелетным никелевым катализатором по вышеприведенной методике. Было взято 9,1 *г* этиленового кремнеорганического спирта. Поглотилось 1293 *мл* водорода (теоретически для гидрирования двойной связи спирта до предельной требуется 1287 *мл* H_2). После обычной обработки выделено 8,8 *г* вещества с т. кип. 56° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4319; d_4^{20} 0,8265; выход 92,8%. Литературные данные [5]; т. кип. 48° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,8255.

По описанным методикам [1, 3, 4] получены другие представители ацетиленовых, этиленовых и предельных кремнеорганических третичных γ-спиртов, физико-химические константы которых приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых классов кремнеорганических соединений — третичных ацетиленовых и этиленовых — γ-спиртов. Наличие тройной связи в полученных кремнеорганических ацетиленовых спиртах доказано ступенчатым гидрированием до предельных спиртов. Наличие гидроксильной группы доказано реакцией ацетализации.
2. Получено шесть новых представителей кремнеорганических соединений.
3. В полученных кремнеорганических спиртах ацетиленового, этиленового и предельного рядов наблюдается наличие таких же закономерностей, что и в соответствующих органических соединениях [7]: температуры кипения ацетиленовых спир-

тов выше, чем этиленовых, а температура кипения последних ниже, чем предельных; показатели преломления и удельные веса падают при переходе от ацетиленовых спиртов к предельным.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 745.
2. И. А. Шихиев, ДАН Аз. ССР 11, 243 (1955).
3. И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН 108, № 2, 279 (1956).
4. Ж. И. Иоцич, ЖРХО 34, 100, 242 (1902); ЖРХО 36, 1545 (1904).
5. L. H Sommer, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc. 72, 1935 (1950).
6. Buesh, Ströve, Ber. 49, 1063 (1916).
7. И. А. Шихиев, ЖОХ 16, 557 (1946); А. И. Лебедева, ЖОХ 18 1161 (1948).
8. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1946).

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и Л. А. НАХАПЕТЯН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛ- И ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОБУТАНА

Ранее на примере метил-[1] и этилциклобутана [2] нами было показано, что гидрогенолиз циклобутановых углеводородов в присутствии платинированного угля идет в равной степени по всем связям кольца при температуре ~250°. В настоящей работе гидрогенолизу в тех же условиях был подвергнут углеводород с разветвленным алкильным заместителем — изопропилциклобутан. При этом было найдено, что и здесь образуются оба возможных парафиновых углеводорода, однако в большей степени разрывается С—С-связь, лежащая через один углеродный атом от заместителя

Изопропилциклобутан (CH_2 / CH_2—CH—$CH(CH_3)_2$, цикл из трех CH_2 и CH) →

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (~30%)

$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ (~70%)

Преобладание такого направления гидрогенолиза объясняется, вероятно, экранирующим эффектом изопропильной группировки.

Известно, что трехчленный углеродный цикл по ряду химических свойств напоминает олефиновую двойную связь [3]. Одним из проявлений такой аналогии является свойство циклопропанового кольца вступать в сопряжение с двойной связью, расположенной через один атом углерода, давая системы, напоминающие сопряженные системы диенов [4]. Проявление такого сопряжения при реакции каталитического гидрирования изопропилциклопропана было недавно нами доказано [5]. Четырехчленный углеродный цикл во многом напоминает трехчленный, поэтому нам представлялось интересным для сравнения изучить поведение в этой реакции аналога изопропенилциклопропана — изопропенилциклобутана.

Как выяснилось, в противоположность изопропенилциклопропану изопропенилциклобутан и на холоду [6] и в паровой фазе при температуре до 120° присоединяет водород только по двойной связи, переходя в изопропилциклобутан. При более высоких температурах за этим следует гидрогенолиз изопропилциклобутана, идущий согласно схеме, приведенной выше. Таким образом, продукты гидрирования изопропенилциклобутана и изопропилциклобутана в присутствии платинированного угля при температуре 250° и объемной скорости 0,2 $ч^{-1}$ имеют одинаковый состав. Такое течение реакции гидрирования может служить доказательством того, что в противоположность изопропенилциклопропану изопропенилциклобутан не проявляет свойств сопряженной системы и таким образом аналогии между трех- и четырехчленными углеродными циклами в данном случае не имеется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенолиз изопропилциклобутана

Изопропилциклобутан имел следующие константы: т. кип. 92,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 0,7380; найдено *MR* 32,81; вычислено для C_7H_{14} *MR* 32,33. Катализатор (платинированный уголь), аппаратура и методика проведения опытов те же, что

описаны нами ранее [1, 2, 7]. При температуре 250° с объемной скоростью 0,2 $ч^{-1}$ над катализатором пропускалось 7,8 *г* изопропилциклобутана. Катализат (7,6 *г*), имел т. кип. 89—90°; n_D^{20} 1,3897; d_4^{20} 0,6900. При повторном пропускании катализата через платинированный уголь в тех же условиях константы не изменялись.

Спектр комбинационного рассеяния света катализата *: 308 (3, ш), 324 (1, ш. фон), 386 (0), 412 (0), 424 (2), 432 (2), 463 (2, ш), 480 (1, ш), 499 (2, ш), 556 (2, ш), 712 (4), 741 (4), 751 (4), 762 (1, фон?), 785 (3, ш), 798 (2, ш, фон), 823 (3, ш), 848 (3, ш), 873 (3, ш), 895 (3, ш), 917 (4, ш), 956 (3, ш), 969 (4, ш), 986 (4), 1021 (2, ш, фон), 1040 (4, ш), 1062 (2, ш, фон), 1105 (2, ш), 1144 (4), 1167 (5, ш), 1193 (4, ш), 1222 (0), 1253 (1, ш), 1284 (4, ш), 1304 (5, ш), 1338 (4, ш), 1355 (4, ш), 1382 (3, ш), 1445 (8, ш, фон), 1464 (9, ш, фон).

Анализ спектра комбинационного рассеяния света показывает, что катализат представляет собой бинарную смесь 2-метилгексана и 2,3-диметилпентана. Состав бинарной смеси рассчитывался на основе аддитивности показателей преломления и удельных объемов. Смесь состоит из ~30% 2-метилгексана и ~70% 2,3-диметилпентана.

Каталитическое гидрирование изопропенилциклобутана

Изопропенилциклобутан имел следующие константы: т. кип. 98,7°; n_D^{20} 1,4347: d_4^{20} 0,7743; найдено *MR* 32,36; вычислено для C_7H_{12} с одно двойной связью *MR* 31,86.

а) Гидрирование при комнатной температуре. Описано ранее [6], водород присоединяется по двойной связи с образованием изопропилциклобутана.

б) Гидрирование при 120°. При температуре 120° с объемной скоростью 0,2 $ч^{-1}$ над катализатором пропускались 2,1 *г* изопропенилциклобутана. Катализат [2,0 *г*] имел т. кип. 92—93°; n_D^{20} 1,4073; d_4^{20} 0,7361 — константы, близкие изопропилциклобутану. Понижение констант вызвано присутствием парафина, получившегося вследствие гидрогенолиза.

в) Гидрирование при 250°. При температуре 250° и объемной скорости 0,2 $ч^{-1}$ над катализатором пропускалось 2,6 *г* изопропенилциклобутана. Катализат [2,4 *г*] имел т. кип. 89—90°; n_D^{20} 1,3897; d_4^{20} 0,6899 и, следовательно, имел тот же состав, что и продукт каталитического гидрирования при той же температуре изопропилциклобутана.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что гидрогенолиз изопропилциклобутана проходит в большей степени по связи, лежащей через один углеродный атом от заместителя.
2. Установлено, что при реакции каталитического гидрирования изопропенилциклобутан в противоположность изопропенилциклопропану не проявляет свойств сопряженной системы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, ДАН 97, 683 (1954).
2. Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина, ДАН 74, 263 (1950).
3. Chemistry of Carbon Compounds 2 25, Amsterdam, Houston, London, № 4, 1953.
4. E. Earl Royals, Advanced Organic chemistry, Prentice Hall inc, 1954, 210.
5. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 36.
6. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. А. Нахапетян, ДАН, 101, 683 (1955).
7. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 878.

---

* Спектр комбинационного рассеяния света был определен в комиссии по спектроскопии при ОФМН АН СССР Х. Е. Стериным и В. Т. Алексаняном, за что мы выражаем им благодарность.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Б. П. ФАБРИЧНЫЙ и И. Ф. ШАЛАВИНА

СИНТЕЗ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА ИЗ ТИОФЕНА

Ранее Гольдфарбом и Фабричным [1] был описан новый метод получения аминокислот алифатического ряда, основанный на восстановительном обессеривании (гидрогенолизе) соответствующих производных тиофена при помощи никеля Ренея. Позднее появилось краткое сообщение Быу-Хой и Си [2], в котором приведен, по мнению этих исследователей, новый способ получения аминокислот, в действительности же основанный на предложенном нами принципе. В последнее время метод восстановительного обессеривания производных тиофена был нами применен для получения аминодикарбоновых кислот. Эта часть работы еще не совсем закончена, но появление сообщения Быу-Хой и Си, которым наши опыты, повидимому, неизвестны, вынуждает нас опубликовать те еще неполные результаты, которыми мы располагаем в настоящее время.

Синтез α-аминодикарбоновых кислот был осуществлен нами в соответствии со схемой:

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{ClCO(CH}_2)_n\text{COOCH}_3 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}\text{CO(CH}_2)_n\text{COOCH}_3 \text{ (I)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}\text{CH}_2\text{(CH}_2)_n\text{COOH (II)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}\text{(CH}_2)_{n+1}\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (III)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{OHC}{-}\text{C}_4\text{H}_2\text{S}{-}\text{(CH}_2)_{n+1}\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (IV)} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{CN}} \text{(NC)(H}_2\text{N)CH}{-}\text{C}_4\text{H}_2\text{S}{-}\text{(CH}_2)_{n+1}\text{COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow$$

$$\text{HOOCCH(NH}_2){-}\text{C}_4\text{H}_2\text{S}{-}\text{(CH}_2)_{n+1}\text{COOH (V)} \longrightarrow \text{HOOCCH(NH}_2)\text{(CH}_2)_{n+5}\text{COOH (VI)}$$

Этим путем мы получили α-аминосебациновую кислоту (VI) ($n = 2$) и α-аминононан-1,9-дикарбоновую кислоту (VI) ($n = 3$).

Ранее [3] на примере оксима (теноил-2)-глиоксиловой кислоты мы показали возможность получения алифатических аминокислот гидрогенолизом оксимов кетокислот тиофенового ряда. Этот способ мы решили использовать для синтеза δ-аминобрассиловой кислоты. Путь, ведущий к получению этой кислоты, иллюстрируется схемой:

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}{-}\text{(CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (VII)} + \text{ClCO(CH}_2)_3\text{COOCH}_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{CH}_3\text{OOC(CH}_2)_3\text{CO}{-}\text{C}_4\text{H}_2\text{S}{-}\text{(CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (VIII)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{HOOC(CH}_2)_3\text{C(=NOH)}{-}\text{C}_4\text{H}_2\text{S}{-}\text{(CH}_2)_3\text{COOH (IX)} \longrightarrow \text{HOOC(CH}_2)_3\text{CH(NH}_2)\text{(CH}_2)_7\text{COOH (X)}$$

При гидрогенолизе оксима (IX) образовалась смесь δ-аминобрассиловой кислоты (X) с ее лактамом

$$\text{CH}_2\text{{-}CH}_2\text{{-}CH}_2\text{{-}CO{-}NH{-}CH(CH}_2)_7\text{COOH (цикл) (XI)}$$

Кипячением этой смеси с концентрированной соляной кислотой мы получили хлоргидрат δ-аминобрассиловой кислоты, из которого затем выделили свободную аминокислоту.

Метиловый эфир β-(теноил-2)пропионовой кислоты (I) ($n = 2$), описанный ранее, и **метиловый эфир γ-(теноил-2)масляной кислоты (I)** ($n = 3$) были получены с выходом 74—80% конденсацией тиофена с β-карбометоксипропионилхлоридом и -карбометоксибутирилхлоридом, соответственно, в бензоле в присутствии хлорного олова [5].

γ-(Тиенил-2)масляная (II) ($n = 2$) и **δ-(тиенил-2)валериановая (II)** ($n = 3$) **кислоты**, описанные ранее [4,6—8], были получены с выходом 90% восстановлением метиловых эфиров β-(теноил-2)пропионовой и -(теноил-2)масляной кислот по способу Кижнера, видоизмененному Хуанг-Минлоном [9]. Кипячением γ-(тиенил-2)масляной и δ-(тиенил-2)валериановой кислот с этиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом, были получены с выходом 89—92% **этиловый эфир γ-(тиенил-2)масляной кислоты (III)** ($n = 2$) [10] и **этиловый эфир δ-(тиенил-2)валериановой кислоты (III)** ($n = 3$).

2-(γ-Карбэтоксипропил)тиофен-5-альдегид (IV) ($n = 2$) и **2-(δ-карбэтоксибутил)тиофен-5-альдегид (IV)** ($n = 3$) были получены с выходом 75—83% путем формилирования этиловых эфиров γ-(тиенил-2)масляной и δ-(тиенил-2)валериановой кислот при помощи N-метилформанилида и хлорокиси фосфора. Аминонитрильным синтезом по уже примененному нами ранее способу [1] с выходом 20—30% из 2-(γ-карбэтоксипропил)тиофен-5-альдегида (IV) ($n = 2$) и 2-(δ-карбэтоксибутил)-тиофен-5-альдегида (IV) ($n = 3$) были получены хлоргидраты соответствующих тиофеновых α-аминодикарбоновых кислот. Эти хлоргидраты очень неустойчивы и отщепляют HCl при высушивании их в вакуум-эксикаторе.

α-Амино [5-(γ-карбоксипропил)тиенил-2] уксусная кислота (V) ($n = 2$), полученная отщеплением HCl от ее хлоргидрата, плавится при 191° (с разложением)

Найдено %: C 49,44; H 5,34; S 13,15; N 5,66
$C_{10}H_{13}NO_4S$. Вычислено %: C 49,41; H 5,39; S 13,18; N 5,76

p-Толуолсульфопроизводное плавится при 132—133°.

α-Амино-[5-(δ′-карбоксибутил)тиенил-2]уксусная кислота (V) ($n = 3$) получена отщеплением HCl от ее хлоргидрата; т. пл. 175° (с разложением)

Найдено %: C 51,29; H 5,87; S 12.49; N 5,50
$C_{11}H_{15}NO_4S$. Вычислено %: C 51,34; H 5,88; S 12,46; N 5,44

p-Толуолсульфопроизводное плавится при 127—128°.

α-Аминосебациновая кислота (VI) ($n = 2$) получена гидрогенолизом в ранее описанных условиях [1] соответствующей α-аминодикарбоновой кислоты тиофенового ряда (V) ($n = 2$); выход 83%; т. пл. 233—234° (с разложением). В литературе [11] приведена т. пл. 228° (с разложением)

Найдено %: C 54,96; H 8,77; N 6,33
$C_{10}H_{19}NO_4$. Вычислено %: C 55,27; H 8,81; N 6,45

p-Толуолсульфопроизводное имеет т. пл. 94—95°. Хлоргидрат плавится при 156—158°; при высушивании в вакууме он теряет HCl.

α-Аминононан-1,9-дикарбоновая кислота (VI) ($n = 3$) получена гидрогенолизом α-амино-[5-(δ′-карбоксибутил)тиенил-2]уксусной кислоты (V) ($n = 3$) с выходом 78%; т. пл. 226—228° (с разложением)

Найдено %: C 57,23; H 9,21; N 5,87
$C_{11}H_{21}NO_4$. Вычислено %: C 57,11; H 9,11; N 6,06

Хлоргидрат плавится при 149—151°.

Ацилированием этилового эфира γ-(тиенил-2)масляной кислоты (VII) γ-карбометоксибутирилхлоридом обычным методом (в бензоле при охлаждении в присутствии хлорного олова) был получен с выходом 93% **метиловый эфир γ[2-(γ′-карбэтоксипропил)теноил-5]масляной кислоты (VIII)** и из него кипячением с избытком солянокислого гидроксиламина и щелочи — **оксим γ-[2-(γ′-карбоксипропил)теноил-5]-масляной кислоты (IX)**. При получении этого оксима из (VIII) лучше предварительно омылить соединение (VIII) щелочью в γ′-[2-(**γ-карбоксипропил)теноил-5]-масляную кислоту** (выход 93%) и затем ее оксимировать; в этом случае оксим (IX) получается значительно чище; выход 95%.

Гидрогенолиз оксима γ-[2-(γ′-карбоксипропил)теноил-5]масляной кислоты (IX) был проведен в ранее описанных условиях [1]. Смесь раствора 8,2 *г* (IX) в 250 *мл* ∼5%-ного водного аммиака с 30 *г* скелетного никеля перемешивалась при 75—80° в течение 2 *ч*. Никель отфильтрован, фильтрат упарен в вакууме досуха. Остаток высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 6,5 *г* смеси δ-аминобрассиловой кислоты с ее лактамом — **ω-(пиперидон-2-ил-6)каприловой кислотой (XI)**, которая была получена в чистом виде после нескольких перекристаллизаций смеси из водного спирта и переосаждений уксусной кислотой из щелочного раствора; т. пл. 140—141,5°.

Найдено %: C 64,80; H 9,68; N 5,97
$C_{13}H_{23}NO_3$. Вычислено %: C 64,70; H 9,61; N 5,80

Хлоргидрат δ-аминобрассиловой кислоты был получен кипячением образовавшейся при гидрогенолизе (IX) смеси δ-аминобрассиловой кислоты и ее лактама с кон-

центрированной соляной кислотой. Из 5,6 *г* смеси получено 5,0 *г* хлоргидрата аминокислоты с т. пл. 143—145°.

δ-Аминобрассиловая кислота (X) выделена с выходом 89% из раствора ее хлоргидрата добавлением водного аммиака; т. пл. 139,5 — 140°

Найдено %: C 59,92; H 9,86; N 5,43
$C_{13}H_{25}NO_4$. Вычислено %: C 60,20; H 9,72; N 5,40

p-Тулуолсульфопроизводное имеет т. пл. 114—115°.

Найдено %: C 58,15: H 7,76; S 7,42
$C_{20}H_{31}NO_6S$. Вычислено %: C 58,09; H 7,56; S 7,75

ВЫВОДЫ

Гидрогенолизом соответствующих производных тиофена получены алифатические аминодикарбоновые кислоты: α-аминосебациновая, α-аминононан-1,9-дикарбоновая и δ-аминобрассиловая.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и Б. П. Фабричный, ДАН **100**, 461 (1955); Chem. Abstr. 49, № 12, 8244 (1955).
2. N. P. Buu-Hoï, M. Sy, C. r. **242**, № 16, 2011 (1956).
3. Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный и И. Ф. Шалавина, ДАН **109**, 65 (1956).
4. P. Cagniant, P. Cagniant, Bull. **62** (1953).
5. D. Papa, E. Schwenk, H. Hankin, J. Am. Chem. Soc. **69**, 3018 (1947).
6. L. F. Fieser, R. G. Kennelly, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1611 (1935).
7. N. P. Buu-Hoï, N. Hoan, N. H. Khôi, N. D. Xuong, J. Org. Chem. **14**, 802 (1949).
8. P. Cagniant, A. Deluzarche, C. r. **222**, 1301 (1946).
9. Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946); **71**, 3301 (1949).
10. N. P. Buu-Hoï, M. Sy, N. D. Xuong, C. r. **240**, 442 (1955).
11. W. Triebs, H. Reinheckel, Ber. **89**, 51 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

ХРОНИКА

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ИЗОТОПОВ В КАТАЛИЗЕ

С 31 марта по 5 апреля 1956 г. в г. Москве состоялось Всесоюзное совещание по применению изотопов в катализе. Совещание было организовано Институтом физической химии АН СССР. В работе совещания приняло участие более 400 ученых, работающих в области катализа в научно-исследовательских институтах Академии наук СССР, Академий наук союзных республик, министерств химической и нефтяной промышленности, заводов и учебных заведений, в том числе группа ученых стран народной демократии: Китая, Румынии, Венгрии, Чехословакии, Польши, Германской демократической республики. Было заслушано 44 доклада. Работало две секции — теоретическая и методическая.

Совещание открыл директор Института физической химии АН СССР, член-корреспондент АН СССР, В. И. Спицын; он отметил, что за последние годы в Советском Союзе успешно проводится большая работа по мирному использованию атомной энергии, одной из важных областей которой является применение радиоактивных и стабильных изотопов в химическом исследовании. От Отделения химических наук АН СССР Конференцию приветствовал академик М. М. Дубинин.

Во вступительном слове член-корреспондент АН СССР С. З. Рогинский сказал, что проводимое совещание является первым не только в Советском Союзе, но и среди зарубежных стран. Задача совещания — критически рассмотреть результаты применения радиоактивных и стабильных изотопов к исследованию катализаторов и каталитических процессов и наметить дальнейшие пути развития этого направления науки.

От делегации Китайской народной демократической республики конференцию приветствовал глава делегации проф. Ян Чен Цунь; от делегации Румынской народно-демократической республики — действительный член Академии наук РНДР Радука Рипан; от Германской демократической республики — проф. В. Лангебек; от Венгерской народно-демократической республики — проф. Имре Лайош.

В докладе С. З. Рогинского «Изотопы в катализе» были показаны широкие возможности использования изотопных методов для исследования катализаторов и каталитических процессов. Особое внимание докладчик уделил существующим изотопным методам изучения активной поверхности и предложил ряд новых. Материал, полученный до настоящего времени, свидетельствует о широкой неоднородности активной поверхности катализаторов. Огромное значение имеет применение изотопов для изучения микрохимии поверхности, которая часто определяет свойства катализатора.

Вторая часть доклада была посвящена исследованию механизма каталитических процессов. Применение изотопов позволило в ряде случаев продвинуться в установлении механизма сложных каталитических процессов, имеющих важное народнохозяйственное значение, и наметить возможные пути управления ими. Он отметил, что в ближайшие годы необходимо обеспечить проверку изотопными методами стадийного механизма всех основных групп каталитических процессов.

Далее шла группа докладов, посвященная каталитическим реакциям водорода. В докладе В. В. Воеводского (Институт химической физики Академии наук СССР) были изложены представления о механизме гомогенного дейтерообмена, приводящего к глубокому обмену, через дейтерообмен свободных радикалов, в которых свободная валентность способна мигрировать по радикалу. Предполагается, что этот же механизм может объяснить и глубокий дейтерообмен, наблюдаемый в условиях катализа. Изученные закономерности дейтероводородного обмена на палладии говорят в пользу механизма, при котором обмен осуществляется через взаимодействие адсорбированных атомов водорода и дейтерия.

М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько (физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) доложили исследование реакции изотопного обмена водорода на металлах, отличающихся электронной структурой, в частности на железе, кобальте, никеле и меди, отличающихся степенью заполнения электронами d уровней. В пределах 8-й группы удельная каталитическая активность в области высоких температур возрастает с ростом порядкового номера исследуемого элемента и резко снижается при переходе к металлам 1-й группы подгруппы меди. Для сплавов золота с платиной, где также меняется степень заполнения электронами d уровней, удельная активность зависит от состава сложным образом. Механизм

реакции обмена не одинаков при низких и высоких температурах. При низких температурах, когда энергия активации мала, вероятен механизм обмена через заряженный промежуточный комплекс D_2H^+ [K]. Обмен при низких температурах менее специфичен, так, например, удельная каталитическая активность платины и серебра одного порядка. Удельная каталитическая активность металлических контактов постоянного химического состава, приготовленных различными способами, приблизительно постоянна, за исключением платины, нанесенной на силикагель.

В работе коллектива авторов: А. А. Баландина, М. Б. Неймана, О. К. Богдановой, Г. В. Исагулянца, А. К. Щегловой и Е. И. Поповой (Институт органической химии и Институт химической физики Академии наук СССР) при помощи кинетического изотопного метода Неймана, применимого в каталитическом процессе, исследовался механизм дегидрирования бутана и бутилена. Показано, что дивинил получается преимущественно из бутилена. Установлены скорости превращения бутана и бутилена. Дан стадийный механизм дегидрирования и рассмотрено протекание некоторых побочных процессов.

Отдельное заседание было посвящено изучению при помощи метода меченых атомов механизма реакций каталитического окисления органических и неорганических соединений. В докладе А. Б. Налбандяна, М. Б. Неймана, Р. И. Мокшиной, Г. И. Феклисова и А. Н. Антоновой (Институт химической физики Академии наук СССР) были изложены результаты исследования механизма термического окисления метана при помощи кинетического изотопного метода. Показано, что окисление протекает через промежуточное образование формальдегида, который затем окисляется в окись углерода.

Исследование механизма окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе, проведенное Л. Я. Марголис и С. З. Рогинским (Институт физической химии Академии наук СССР), показало, что ни ацетальдегид, ни формальдегид не являются промежуточными продуктами при окислении этилена в окись этилена. Окисление олефинов протекает через не поддающиеся выделению лабильные формы, которыми, предположительно, являются заряженные перекисные комплексы и адсорбированный кислород в форме O_2^- и O^-, Реакция глубокого окисления этилена до CO_2 протекает по двум независимым путям через неидентифицированные, лабильные, промежуточные продукты. Изучение кислородного обмена на V_2O_5 и Cu_2O показало малую подвижность кислорода решетки этих окислов в условиях реакции. Введение в серебряный катализатор акцепторных примесей изменяет активность и избирательность контакта.

В докладе Г. Н. Миклухина и А. Ф. Рекашевой (институт физической химии АН УССР) был сообщен механизм ряда окислительно-восстановительных реакций, изучавшихся в жидкой фазе как авторами, так и другими исследователями. Установлено, что в реакциях типа Мейервейна — Пондорфа, Канниццаро и аналогичных других водород к углеродному атому восстанавливаемого соединения переходит не из гидроксильных групп, а из ковалентных связей CH, PH, NH, восстановителей. Перемещающийся водород не вступает в реакцию изотопного обмена с легко обменивающимся водородом полярных растворителей. Предполагается, что перемещение водорода в этих реакциях происходит внутримолекулярно в шести- и четырехчленных циклических комплексах, образованных реагирующими соединениями. Этот механизм согласуется с малым изотопным эффектом, наблюдаемым при перемещении водорода в этих реакциях.

Сообщение проф. Вольф Лангебека (Германская демократическая республика) было посвящено изучению механизма окисления углеводородов жирного ряда. При исследовании было обнаружено, что для нормальных углеводородов присоединение кислорода для всех вторичных атомов равновероятно. Докладчик отметил, что окончательные данные по механизму окисления могут быть получены только при помощи метода меченых атомов, которые они не применяли.

Доклад Г. К. Борескова и Л. А. Касаткиной (физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) был посвящен исследованию механизма окисления сернистого газа на пятиокиси ванадия, с применением в качестве индикатора изотопа кислорода O^{18}. Тяжелый кислород вводился в пятиокись ванадия. Показано, что после окисления сернистого газа серный ангидрид содержит тяжелый кислород в количестве, соответствующем одному атому на молекулу. Переход тяжелого кислорода в серный ангидрид показывает, что первым актом окисления является отдача окислом контакта кислорода окисляемому веществу с последующим окислением контакта кислородом реагирующей смеси. Наблюдение за этим процессом возможно было осуществить благодаря быстрому процессу диффузии кислорода из объема к поверхности. С. М. Карпачева и А. М. Розен доложили результаты изучения закономерностей обмена кислорода окиси меди, двуокиси марганца и трехокиси алюминия с кислородом O^{18} тяжелой воды. Показано, что однозначная интерпретация данных невозможна без специальных опытов, так как различные физические предпосылки приводят к одинаковым кинетическим уравнениям.

По окончании этих докладов была дискуссия о механизме каталитического окисления и участии кислорода контакта в этом процессе, а также о возможности

использования изотопного обмена кислорода с карбонатом кальция в качестве геологического термометра.

В дискуссии выступили с краткими сообщениями экспериментальных данных по «Исследованию механизма фотосинтеза методом меченых атомов» — Б. Б. Вартанян и по «Электропроводности и каталитической активности пленок серебра» — Г. Д. Любарский.

Ряд докладов был посвящен исследованию при помощи метода меченых атомов механизма ряда важных промышленных процессов: синтеза дивинила по методу С. В. Лебедева, крекингу углеводородов, синтинового процесса и т. д.

О. М. Виноградова, Н. П. Кейер и С. З. Рогинский сообщили результаты исследования механизма синтеза дивинила. Применяя для контроля за взаимным превращением продуктов в процессе синтеза дивинила меченные радиоуглеродом молекулы этилового спирта, диэтилового эфира, ацетальдегида, кротонового альдегида и этилена, были изучены промежуточные продукты, образующиеся при синтезе дивинила из этилового спирта, и их взаимное превращение. В целом, исследование подтвердило правильность представлений схемы превращения этилового спирта в дивинил Ю. А. Горина и М. Я. Кагана с сотр. Изученные закономерности перераспределения водорода между ацетальдегидом и этиловым спиртом опровергают механизм образования дивинила из кротонового альдегида через деоксигенизацию, предложенный для синтеза дивинила из спиртоальдегидных смесей американскими учеными Квотлабаумом и др.

В исследовании процессов коксообразования и полимеризации дивинила на катализаторе С. В. Лебедева, доложенном Г. М. Жабровой и Б. М. Каденаци (Институт физической химии АН СССР) показано, что дивинил на катализаторе Лебедева претерпевает значительные превращения, подвергаясь коксообразованию, полимеризации и гидрированию до псевдобутилена. Было установлено, что эти процессы ускоряются присутствием следов водяных паров и замедляются введением в катализатор щелочи. Применяя меченные C^{14} этиловый спирт и дивинил, установлено, что кокс образуется, в основном, из этилового спирта, а полимеры — из дивинила.

В работе Г. П. Панченкова, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова и Л. Г. Ганиченко (Московский государственный университет) показано, что обмен, в том числе продуктов крекинга с дейтерием кислотных центров катализаторов, протекает независимо от каталитического процесса крекинга. Изомеризация циклогексана, механизм которой считается кислотным, также протекает независимо от обмена. Эти данные опровергают существующее упрощенное представление о механизме кислотного катализа при крекинге и изомеризации. В докладе Т. И. Андриановой и С. З. Рогинского (ИФХ АН СССР) были представлены результаты изучения механизма крекинга н. октана и н. цетана. Кинетические данные свидетельствуют о том, что первичный акт состоит в одновременном разрыве молекулы на несколько осколков разной длины, которые затем претерпевают вторичные превращения. Применяя меченный C^{14} этилен и другие углеводороды, изучен процесс перераспределения водорода между этиленом и этаном, н. бутаном и н. октаном. В основном перераспределение водорода происходит через гидрирование олефинов водородом кокса. Кокс образуется преимущественно из олефинов. Крекинг ускоряется при введении в углеводород веществ, разлагающихся с образованием радикалов или других активных форм. Ускоряющее действие на процесс оказывают олефины, спирты, эфиры, иодалкилы.

А. З. Дорогочинский, Н. И. Мельников и И. А. Шахзадов (ГрозНИИ) изложили данные по изучению обмена гексанов различного строения с адсорбированной на алюмосиликатном катализаторе тяжелой дейтериевой водой. Обмен н. гексана протекал медленно, наличие третичного атома резко ускоряло обмен. Присутствие в молекуле четвертичного атома углерода не приводило к быстрому обмену. Сравнительные опыты показали, что катализатор ускоряет обмен водорода в той же степени, что и серная кислота.

Исследование, доложенное О. А. Головиной, С. З. Рогинским, М. М. Сахаровым, Я. Т. Эйдус (ИФХ АН и ИОХ АН СССР), было посвящено выяснению механизма синтеза углеводородов из смеси окиси углерода с водородом по методу Орлова — Фишера — Тропша. Дегидратационно-конденсационная схема этого процесса впервые проверялась на типичном синтиновом кобальтториевом катализаторе. Применяя меченые C^{14} этиловый спирт и ацетальдегид, показано, что ацетальдегид, гидрируясь, переходит в условиях реакции в этиловый спирт и дает сходные со спиртом результаты. Углеводородные фракции от C_6 и выше в присутствии меченого этилового спирта в реагирующей смеси, характеризуются постоянством молярной радиоактивности углеводородов различного молекулярного веса. Установлено, что состав продуктов в присутствии этилового спирта и в его отсутствие не отличается, что свидетельствует в пользу участия этилового спирта в инициировании углеводородных цепей, а не в их обрыве.

Вопросам изотопного обмена, так же как и теории этих процессов, на конференции было уделено много внимания, так как с ними постоянно приходится иметь дело при исследовании катализаторов и каталитических процессов изотопными методами.

В работе А. И. Шатенштейна, Е. И. Звягинцевой, Е. Я. Яковлевой, Е. А. Израилевича, Я. М. Варшавского, М. Г. Ложкиной и Е. В. Веденеева (Институт физической

химии им. Л. Я. Карпова) изучена зависимость водородного обмена между углеводородами и растворителями от кислотноосновных характеристик исследуемой системы. Показано, что теория кислотноосновного равновесия и катализа Бренстедта лишь приближенно описывает исследованные кислотноосновные процессы, так как последние не связаны с простым переходом протона, но зависят также и от структурных особенностей обменивающегося вещества и его заряда.

В исследовании В. Н. Сеткиной, Д. Н. Курсанова и Е. В. Быкова (Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР) показано, что обмен насыщенных углеводородов разного строения в серной кислоте протекает по ионноцепному механизму с промежуточным образованием ионов карбония. Изучая водородный обмен ионов карбония различного строения, показано, что карбониевый углерод сообщает обменоспособность атомам водорода, связанным с углеродом, расположенным рядом с карбониевым центром. Карбониевый центр при определенном его строении способен перемещаться по цепи углеродных атомов, приводя к глубокому обмену; при наличии гидроксильной группы перемещение карбониевого центра не происходит, при этом отсутствует и глубокий обмен. Наличие положительно заряженного иона кислорода или азота в органической молекуле, в отличие от карбониевого иона, не приводит к подвижности водородных атомов у соседнего углерода; это различие свойств, предполагается, связано с незавершенным, секстетным строением электронной оболочки карбониевого иона в отличие от ионов кислорода и азота, обладающих завершенной октетной электронной оболочкой.

В докладе А. И. Бродского и Н. А. Высоцкой (ИХФ АН УССР), на основании большого опытного материала по исследованию обмена кислорода кислот и солей различного строения с кислородом воды, предложен механизм, согласно которому обмен протекает через промежуточную стадию присоединения воды с образованием ортоформы, которая затем распадается в зависимости от свойств центрального атома либо в обратном направлении, либо с гидролизом; в обоих случаях при этом осуществляется обмен кислородом.

В докладе «Изотопный обмен кислорода между свободным гидроксильным радикалом и водой» И. А. Казарновского, Н. П. Липихина и М. В. Тихомирова (Институт физической химии им. Л. Я. Карпова) обнаруженный обмен кислорода свидетельствует о взаимодействии свободных гидроксильных радикалов с водой.

По докладам была оживленная дискуссия.

В дискуссии по докладам, посвященным изучению механизма изотопного обмена, отмечалось, что в Советском Союзе имеются серьезные достижения в этой области и доклады сделаны на высоком уровне.

Важным направлением применения меченых атомов в области катализа является изучение активной поверхности катализаторов и их микрохимии. На заседании, посвященном этому вопросу, Имре Лайеш (Венгрия) изложил свои взгляды на возможность характеризовать каталитическую активность твердых тел их способностью к изотопному обмену собственных ионов на те же ионы из раствора. Докладчик показал, что параллелизм обычно не имеет места, так как явление обмена осложняется перекристаллизацией и другими побочными эффектами. В исследовании Г. И. Корнейчука, В. А. Ройтера, Н. А. Стукановской, Б. П. Рзаевой и Я. В. Жигайло (Институт физической химии Академии наук Украинской ССР) показано при помощи применения радиоактивного изотопа серы S^{35}, что барийалюмованадиевый катализатор во время каталитического окисления SO_2 в SO_3 претерпевает значительные химические изменения, которые оказывают слабое влияние на его активность. Устойчивость сульфидов Zn и Cd в условиях каталитического разложения изопропилового спирта изучалась О. В. Крыловым и Е. А. Фокиной (Институт физической химии АН СССР). Применяя радиоактивную серу S^{35}, показано, что во время каталитического процесса происходит частичный переход сульфатов в сульфиды. На чистых сульфидах преобладает реакция дегидрирования спирта, на сульфатах одновременно с дегидрированием имеет место и дегидратация. В докладе И. И. Твердовского и И. Ф. Тупицына (Государственный институт прикладной химии) дейтерий применялся для определения содержания водорода в никельбаридном катализаторе. А. Н. Муриным и Б. Г. Лурье (Радиевый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР) радиоактивные индикаторы были применены для исследования диффузии собственных и примесных ионов решетки в галогенидах серебра. Исследование показало, что диффузия как собственных ионов, так и примесных, определяется общим процессом разрыхления решетки. Пластическая деформация вызывает образование дефектов, что приводит к увеличению коэффициента самодиффузии иона серебра и одновременно электропроводности. Доклад Н. П. Кейер (ИФХ АН) был посвящен исследованию при помощи изотопных методов относительного влияния биографической неоднородности активной поверхности и взаимодействия между адсорбированными молекулами на закономерности химической адсорбции. Используя новые изотопные методы, показано прямыми опытами, что влияние взаимодействия или так называемой «индуцированной неоднородности», связанной с электронными процессами, сопровождающими химическую адсорбцию, мало и не в состоянии объяснить наблюдаемые для активированной адсорбции ацетилена на закиси никеля отклонения закономерностей от ленгмюровских. Исследуя кинетические закономерности обмена адсорбированного, меченного C^{14} ацетилена,

на ацетилен, не содержащий C^{14} из газовой фазы, доказана широкая неоднородность активных поверхностей контактов: закиси никеля, окиси алюминия и металлов, меди и никеля.

На теоретической секции были поставлены доклады, посвященные теории изотопных эффектов — одному из центральных вопросов при использовании изотопных методов в любой области исследования. Доклад В. М. Татевского (Московский государственный университет) «Методы статистического расчета равновесий изотопного обмена в газовой фазе» содержал обзор собственных работ автора и других ученых по данному вопросу. И. М. Лифшиц и Г. И. Степанова (Харьковский физико-технический институт) рассказали о разработанном ими новом методе определения термодинамических функций твердого раствора изотопов и закономерностях, обнаруженных для равновесия твердых растворов с газовой фазой.

В докладе Л. С. Маянца (Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР) дан ряд приемов вычисления изменения нулевой энергии колебаний и смещения частот при замене в молекуле части атомов изотопами. Эти данные необходимы для расчета констант равновесия реакций с участием меченых молекул и реакций изотопного обмена. Показано, что при вычислении смещения характеристических частот изотопно замещенных молекул, колебания не следует относить к отдельным связям, так как это приводит к значительным ошибкам. Показано, что характеристические частоты, как правило, соответствуют колебаниям, в которых участвует целая группа связей и углов. Я. М. Варшавский (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) показал, что заметное влияние термодинамического изотопного эффекта на кинетику обменных реакций имеет место только для реакций с легкими изотопами: водорода, углерода, кислорода. Кинетика изотопного обмена тем сильнее отличается от уравнения 1-го порядка, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы; наиболее сильное отклонение должно наблюдаться для обмена водорода с дейтерием и тритием. Показано, что при исследовании кинетических закономерностей обменных реакций необходимо учитывать специфичность этих процессов, в частности, равновесное распределение изотопов. В дискуссии по этим вопросам отмечалось недостаточное развитие в Советском Союзе работ по исследованию кинетических изотопных эффектов.

Далее на теоретической секции был заслушан доклад М. Б. Неймана (ИХФ АН СССР), в котором изложены основные положения теории, развитой автором, применения метода меченых атомов для исследования сложных химических процессов. Применение этого метода было проиллюстрировано на ряде примеров. В работе «Изучение изотопного обмена между газообразным кислородом и сульфатами некоторых щелочных металлов при высокой температуре» В. И. Спицына и В. Г. Финикова (ИФХ АН), показано, что скорость изотопного обмена зависит от состояния твердого вещества, в частности, его дисперсности. В ряду сульфатов щелочных металлов удельная скорость обмена зависит от природы щелочного металла и свойств центрального атома, образующего анион. Доклад С. Н. Озиранера (ИФХ АН) был посвящен изучению кинетических закономерностей изотопного обмена иода с иодистым литием, натрием, калием и кальцием. В работе дана теоретическая интерпретация этих результатов и уравнение, удовлетворительно описывающее наблюдаемые закономерности.

В сообщении А. Н. Фрумкина было изложено представление о механизме электровосстановления многозарядных анионов на металлическом электроде и роли прямых электронных переходов в реакциях изотопного обмена ионов.

На методической секции, на заседании, посвященном методам синтеза меченых веществ, были заслушаны доклады: С. З. Рогинского, в котором содержалось изложение общих принципов введения изотопов в органические и неорганические молекулы посредством изотопного обмена, каталитического синтеза, биосинтеза и использования «горячих» атомов, обладающих высокой энергией; А. И. Шатенштейна и Е. А. Израилевича, в докладе которых содержалось изложение методов синтеза молекул с заданным положением дейтерия в молекуле и введение дейтерия путем изотопного обмена; в докладе И. И. Кюхтенко (ИФХ им. Писаржевского АН УССР) были изложены методы получения некоторых органических соединений меченных изотопами водорода, кислорода и азота, разработанные автором.

На втором заседании, посвященном методическим вопросам, были заслушаны доклады: «Изучение кислотноосновной поверхности катализаторов дифференциальным изотопным методом» — О. В. Крылова и Е. А. Фокиной, в котором, применяя меченные C^{14} крезол и анилин, показано, что активные поверхности ряда окислов однородны по кислотноосновным свойствам. В работе Д. С. Капустина, В. А. Ноготкова-Рютина и М. И. Яновского был представлен метод анализа удельной радиоактивности отдельных компонентов газовой смеси, разделенных хроматографически на счетчике с тонким слюдяным окошком, в сконструированной проточной радиометрической кювете, позволяющей вести непрерывный счет активности газовоздушного потока, покидающего хроматографическую колонку. В работе А. М. Бродского, Р. В. Калиненко и К. П. Лавровского дан простой и точный метод разделения сложной смеси газов крекинга, используя хроматографические колонки с различным наполнением. В. А. Протащик (Институт химии Академии наук БССР) показал возможность определять величину поверхности окиси магния, измеряя ее радиоактивность после насыщения поверхности радиоактивным углекислым газом. Два доклада

были посвящены масс-спектрометрическому методу изотопного анализа. В докладе И. П. Грагерова (ИФХ АН УССР) показана возможность анализировать изотопный состав кислорода ряда органических веществ по изотопному составу углекислого газа, полученного после обмена его с исследуемым веществом. Г. М. Панченков, И. А. Акишина и Н. Н. Васильев (МГУ) изложили метод изучения эмиссионных свойств алюмосиликатных катализаторов.

В заключение были подведены итоги работы совещания и принята резолюция.

В резолюции отмечаются успехи в развитии применения изотопных методов исследования катализаторов и каталитических процессов в Советском Союзе. Одновременно отмечается, что в основном применение изотопов сконцентрировано в крупных научных центрах (Москве, Киеве, Ленинграде), общий объем экспериментальных и теоретических работ еще недостаточен. Расширению использования стабильных изотопов препятствует дефицитность и высокая стоимость масс-спектрометров и вспомогательной аппаратуры.

Совещание обращает внимание Президиума АН СССР и Союзных Республик, а также министерств на необходимость большей координации работ по применению изотопов в катализе с привлечением к этим работам сотрудников отраслевых институтов и заводских лабораторий.

Записано пожелание в дальнейшем периодически созывать совещания для обсуждения теоретических и экспериментальных работ по применению изотопов в катализе.

Н. Кейер

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Цена 10 р. 50 к.

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

О конкурсах на соискание именных премий Академии наук СССР

Отделение химических наук Академии наук СССР сообщает, что в 1957 г. будут проведены конкурсы на соискание следующих премий Академии наук СССР:

1) премия имени Д. И. Менделеева в размере 20.000 р. за оригинальные теоретические исследования и научные работы большого практического значения;

2) премия имени Н. Д. Зелинского в размере 10.000 р. за выдающиеся научные работы в области органической химии и химии нефти.

Указанные премии присуждаются Президиумом Академии наук СССР по конкурсу советским гражданам, их авторским коллективам и советским научным учреждениям.

Работы на соискание премий могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными гражданами СССР.

На соискание именных премий могут представляться только опубликованные (изданные) работы.

Работы представляются в Отделение химических наук Академии наук СССР (Москва, В—17, Б. Калужская, 14) с надписью «На соискание премии имени Д. И. Менделеева (Н. Д. Зелинского)» в 2 экземплярах, при этом обязательно представление автореферата на работу в объеме $^1/_4$ авторского листа и кратких биографических сведений о кандидате на премию с перечнем его основных научных работ и изобретений.

Срок представления работ — до 1 апреля 1957 г.

Отделение химических наук
Академии наук СССР